
*Entwicklung eines Raster-Sonden-Mikroskops (SPM)
für die Analyse oberflächenadsorbierter und
selbstassemblierter Nanostrukturen*



*Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München*

*Vorgelegt von
Stephan Kloft*

München, den 01. September 2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Lackinger

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2020

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Entwicklung eines Raster-Sonden-Mikroskops (SPM) für die Analyse oberflächenadsorbierter und selbstassemblierter Nanostrukturen. Im Fokus stand die Gestaltung eines besonders driftstabilen Raster-Tunnel-Mikroskops (STM) mit einer zuverlässigen Sonden-Annäherung. Dieses wurde durch Einbindung eines piezobasierten Nanopositionierers der Firma *attocube systems AG* in eine etablierte STM-Architektur realisiert. Vorab wurden detaillierte interferometrische Messungen an serienmäßigen Nanopositionierern durchgeführt. Basierend auf diesen Analysen wurde ein Serienmodell (ANPz50) modifiziert und dadurch exzellent auf das neue SPM-Design abgestimmt.

Zunächst erfolgte die Entwicklung eines Raster-Sonden-Mikroskops (Bez.: *LS-SPM*) speziell für rastertunnelmikroskopische Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Durch die sorgfältige Abstimmung zwischen Rastereinheit und Nanopositionierer konnte eine besonders zuverlässige und effiziente Sonden-Annäherung erzielt werden. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen bestätigen eine ausgezeichnete Driftstabilität des Mikroskops. Das Design des *LS-SPM* gestattet vielfältige Erweiterungen, z.B. ein Injektionssystem für Molekül-Lösungen. Die Implementierung einer Sonde für berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (NC-AFM) wurde ebenfalls erfolgreich demonstriert. Anhand der auf einer Quarz-Stimmgabel basierenden NC-AFM-Technik können mit dem *LS-SPM* auch elektrisch nicht-leitende Proben hochaufgelöst abgebildet werden.

Das neue SPM-Design wurde dann auf ein Raster-Sonden-Mikroskop (Bez.: *LT-UHV-SPM*) für Tieftemperatur-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) übertragen. Parallel dazu erfolgte der Aufbau einer komplexen UHV-Anlage mit Installationen zur Probenpräparation (Sputtern, Heizen, Bedampfen, etc.). Das *LT-UHV-SPM* ist schwingungs isoliert in einem doppelwandigen Strahlungsschild installiert und kann mit Hilfe eines Durchfluss-Kryostaten gekühlt werden. Qualität und Zuverlässigkeit des *LT-UHV-SPM* wurden durch zahlreiche rastertunnelmikroskopische Aufnahmen mit atomarer Auflösung (bereits bei Raumtemperatur) verifiziert.

Abschließend wurden mit den Mikroskopen wissenschaftliche Studien durchgeführt: a) Mit dem *LS-SPM* wurde die Einlagerungs-Dynamik molekularer Gäste in die Poren selbstassemblierter, supramolekularer 2D-Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche erforscht. Dabei wurde der flüssigen Phase während des rastertunnelmikroskopischen Abbildens eine Gastmolekül-Lösung zugeführt. Anhand der STM-Aufnahmen konnten klare Unterschiede bei der Einlagerung der Gastmoleküle in zwei Netzwerk-Strukturen unterschiedlicher Porosität aufgezeigt werden. b) Mit Hilfe des *LT-UHV-SPM* wurden Experimente zur post-synthetischen Entkopplung organischer 2D-Nanostrukturen von einer reaktiven Metalloberfläche durchgeführt. Auf Ag(111) adsorbierte und oberflächensynthetisierte Polyphenylen-Netzwerke wurden dabei gezielt Iod-Dampf ausgesetzt. Anhand von STM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Iod-Exposition zur Interkalation einer Iod-Monolage zwischen Ag(111) und den Polyphenylen-Netzwerken führt und dadurch deren Ablösung von der Metalloberfläche begünstigt.

Schlagworte: Raster-Sonden-Mikroskop (SPM), Raster-Tunnel-Mikroskop (STM), Berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (NC-AFM), Nanopositionierung, Ultrahochvakuum (UHV), Tieftemperatur (LT), Oberflächenanalytik, Molekulare Selbst-Assemblierung, Nanostrukturen, 2D-Materialien.

Abstract

The present work presents the development of a Scanning Probe Microscope (SPM) for the investigation of self-assembled, surface supported nanostructures. The focus was on the design of a particularly drift-stable Scanning Tunneling Microscope (STM) with reliable probe approach. This was achieved by incorporating a piezo-based nanopositioner from *attocube systems AG* into an established STM architecture. Detailed preliminary interferometric measurements were carried out on serial nanopositioners. Based on this analysis, a series model (ANPz50) was modified and thereby optimally adjusted to the new SPM design.

The first step was to develop a Scanning Probe Microscope (ref.: *LS-SPM*) specifically for scanning tunneling microscopy experiments at the liquid-solid interface. Due to the careful coordination between the scanning unit and the nanopositioner, a reliable and efficient probe approach could be achieved. An excellent drift stability of the microscope is demonstrated by high-resolution STM images. The design of the *LS-SPM* allows a variety of extensions, such as an injection system for molecular solutions. Implementation of a probe for Non-Contact Force Microscopy (NC-AFM) has also been successfully demonstrated. With this NC-AFM technology based on a quartz tuning fork, the *LS-SPM* can also be used for high-resolution imaging of electrically non-conductive samples.

The new SPM design was then transferred to a Scanning Probe Microscope (ref.: *LT-UHV-SPM*) for low-temperature experiments in an ultra-high vacuum (UHV). In addition, an UHV system was assembled including facilities for sample preparation (sputtering, heating, vapor deposition, etc.). Provided with vibration isolation, the *LT-UHV-SPM* is installed inside a double-walled radiation shield and can be cooled down by means of an open cycle flow cryostat. The quality and reliability of the *LT-UHV-SPM* have been verified by several STM-images with atomic resolution (even at room temperature).

Finally, the microscopes were employed in scientific studies: a) The *LS-SPM* was used to investigate the incorporation dynamics of molecular guests into pores of self-assembled, supramolecular 2D-host networks at the liquid-solid interface. For this purpose, a solution of guest molecules was added to the liquid phase while continuously scanning the surface. STM images showed clear differences in the incorporation of guest molecules into two network structures with different porosity. b) By means of the *LT-UHV-SPM*, experiments on post-synthetic decoupling of organic 2D-nanostructures from a reactive metal surface were carried out. For this purpose, polyphenylene networks adsorbed and surface-synthesized on Ag (111) were exposed to iodine vapour. Based on STM-data, it could be shown that exposure to iodine leads to intercalation of an iodine monolayer between Ag (111) and the polyphenylene networks, thus facilitating their detachment from the metal surface.

Keywords: Scanning Probe Microscope (SPM), Scanning Tunneling Microscope (STM), Non-Contact Atomic Force Microscope (NC-AFM), Nanopositioning, Ultra-High Vacuum (UHV), Low-Temperature (LT), Surface Science, Molecular Self-Assembly, Nanostructures, 2D-Materials.

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung	i
Abstract	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Liste der Abkürzungen	vi
1 Motivation	1
1.1 Zukunftsweisende Nanotechnologie	1
1.2 Nanostrukturierung durch Selbst-Assemblierung	1
1.3 STM als „Auge und Finger“ der Nanotechnologie	2
1.4 Projektzielsetzung und Struktur dieser Arbeit	3
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Piezotechnik	4
2.1.1 Piezoelektrischer Effekt	4
2.1.2 Keramische Piezoelemente	5
2.1.2.1 Struktur einer Piezokeramik	5
2.1.2.2 Deformationsverhalten von Piezoaktoren	5
2.1.2.3 Ausführungen keramischer Piezoelemente	7
2.1.2.4 Abschätzung der spannungsabhängigen Auslenkung	8
2.2 Nanopositionierung mittels <i>attocube</i> Linear-Positionierer	10
2.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt	12
2.4 Raster-Sonden-Mikroskopie	14
2.4.1 Raster-Sonden-Verfahren	14
2.4.2 Raster-Tunnel-Mikroskopie	15
2.4.2.1 Verfahrensmerkmale und Vorteile	15
2.4.2.2 Abbildungsprinzip und Betriebsmodi	15
2.4.2.3 Raster-Tunnel-Spektroskopie	17
2.4.3 Raster-Kraft-Mikroskopie	18
2.4.3.1 Konventionelle Raster-Kraft-Mikroskopie	18
2.4.3.2 Quarz-Stimmgabel basierte NC-AFM	19
2.5 Schwingungsisolierung und Dämpfung	21
2.5.1 Mechanische Schwingungen	21
2.5.2 Feder-Masse-System	21
2.5.3 Dämpfung	23
2.6 Molekulare Selbst-Assemblierung	24
2.6.1 Selbstassemblierte Nanostrukturen auf Oberflächen	24
2.6.2 Mechanismen molekularer Selbst-Assemblierung	25
2.6.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht	25
2.6.2.2 Kinetische Effekte	25
2.6.2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen	26
2.6.2.4 Metall-Koordinations-Bindung	28
2.6.2.5 Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung	28
2.6.3 Oberflächen-Synthese via Ullmann-Kupplung	29

2.6.4 Molekulare Bausteine, Gastmoleküle und Lösungsmittel	29
2.6.5 Substrate mit definierter Oberflächenstruktur	31
2.6.5.1 Hoch orientierter pyrolytischer Graphit – HOPG	31
2.6.5.2 Einkristallines Silbersubstrat - Ag(111)	32
2.6.6 Molekül-Deposition: Fest-Flüssig-Grenzfläche vs. UHV-Experimente	33
2.7 Ultrahochvakuum-Technik	34
2.7.1 Technisches Vakuum	34
2.7.2 Vakuumpumpen zur Erzeugung von Ultrahochvakuum	34
2.7.3 Druckmessung und Restgasanalyse	36
2.7.3.1 Totaldruckmessung	36
2.7.3.2 Partialdruckmessung und Restgasanalyse	36
2.7.4 Präparationstechniken im UHV	37
2.7.4.1 Sputtern	37
2.7.4.2 Elektronenstoßheizen	39
2.7.4.3 Aufdampfen mittels Knudsen-Zelle	39
2.7.5 Materialien für die UHV-Anwendung	40
2.8 Kryotechnik	41
2.8.1 Tieftemperatur-STM-Experimente	41
2.8.2 <i>Helitran</i> ® Durchfluss-Kryostat	41
3 Entwicklung und Konstruktion	43
3.1 Sonden-Annäherung mittels Nanopositionierer	43
3.1.1 Konzepte zur Sonden-Annäherung	43
3.1.2 Automatisierter Annäherungs-Zyklus	44
3.1.3 Analyse der <i>attocube</i> -Nanopositionierer	46
3.1.3.1 Aufbau für interferometrische Messungen	46
3.1.3.2 Auslenkungscharakteristik des Nanopositionierers	47
3.1.3.3 Nettoschrittweite und Rückstellanteil	48
3.1.3.4 Messung zur Klärung der Einbaulage	50
3.1.4 Modifikation des Nanopositionierers	51
3.1.5 Tieftemperatur-Analyse des modifizierten ANPz50	52
3.2 Raster-Sonden-Mikroskop für die Fest-Flüssig-Grenzfläche	54
3.2.1 Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops <i>LS-SPM</i>	54
3.2.1.1 Planung und Entwurf	54
3.2.1.2 Aufbau und Funktion	56
3.2.2 Charakterisierung des <i>LS-SPM</i>	58
3.2.2.1 Analyse von Rastereinheit und Nanopositionierer	58
3.2.2.2 Signalgüte und mechanische Resonanzen	59
3.2.2.3 Qualität der rastertunnelmikroskopischen Abbildung	61
3.2.3 Aufbau zur Abschirmung vor externen Störquellen	62
3.2.4 NC-AFM-Sonde für Raster-Kraft-Mikroskopie	64
3.3 Raster-Sonden-Mikroskop für UHV und tiefe Temperaturen	66
3.3.1 Ultrahochvakuum-Anlage	66
3.3.2 Rezipient für UHV-Experimente	68
3.3.3 Mikroskopgehäuse mit Kryostat-Anbindung	69

3.3.4 Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops <i>LT-UHV-SPM</i>	71
3.3.4.1 Design und Funktion	71
3.3.4.2 Detaillierter Aufbau	72
3.3.5 Schwingungsentkopplung und Mikroskop-Arretierung	73
3.3.6 Manipulation und Präparation im Rezipienten	75
3.3.6.1 Mechanischer UHV-Greifer	75
3.3.6.2 Magazin für Sonden und Proben	76
3.3.6.3 Präparation von Substrat und STM-Sonde	77
3.3.6.4 In situ-Molekülabscheidung	79
3.3.7 Weiterentwickelte Mikroskop-Variante <i>LT-UHV-STM</i>	80
4 Publikationen und Wissenschaftskommunikation	82
4.1 Einlagerungs-Dynamik von molekularen Gästen in zweidimensionale supramolekulare Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche	82
4.1.1 Kurzdarstellung	82
4.1.2 Einführung	82
4.1.3 Experimentelle Grundlagen	84
4.1.4 Numerische Simulationen	85
4.1.5 Ergebnisse und Diskussion	85
4.1.6 Zusammenfassung und Ausblick	96
4.2 Post-Synthetische Entkopplung oberflächensynthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111)	98
4.2.1 Kurzdarstellung	98
4.2.2 Einführung	98
4.2.3 Experimentelle Grundlagen	100
4.2.4 STM-Messungen	101
4.2.5 NEXAFS-Charakterisierung	102
4.2.6 Numerische Simulationen	103
4.2.7 Zusammenfassung und Ausblick	105
4.3 Piezobasierter Roboter als Demonstrationsobjekt	106
5 Schlussbetrachtung	108
5.1 Zusammenfassung	108
5.2 Perspektiven	111
Anhang	113
Literaturverzeichnis	129
Danksagung	141
Curriculum Vitae	142

Liste der Abkürzungen

7A	Heptansäure
9A	Nonansäure
AFM	Atomic Force Microscope (dt.: Raster-Kraft-Mikroskop)
BIB	1,3-Bis(p-bromphenyl)-5-(p-iodphenyl)benzol; $C_{24}H_{15}Br_2I$
BTB	Benzoltribenzoesäure (1,3,5-benzenetribenzoic acid); $C_{27}H_{18}O_6$
CAS	Chemical Abstracts Service
CCC	Closed-Cycle-Cryostat
ccp	Cubic Close Packed (dt.: Kubisch dichteste Packung)
CF-Flansch	„Con Flat“ Vakuumflansch nach ISO 3669
COFS	Covalent Organic Frameworks (dt.: Kovalente organische Netzwerke)
COR	Coronen; $C_{24}H_{12}$
DFT	Density Functional Theory (dt.: Dichtefunktionaltheorie)
DOS	Density Of States (dt.: Zustandsdichte)
fcc	face centered cubic (dt.: kubisch-flächenzentriert)
FFG	Fest-Flüssig-Grenzfläche (engl. Bez.: Liquid-Solid-Interface)
hcp	hexagonal closed packed (dt.: hexagonal dichteste Kugelpackung)
HOPG	Highly Oriented (Ordered) Pyrolytic Graphite
IGP	Ionengetterpumpe
LDOS	Local Density Of States (dt.: Lokale Zustandsdichte)
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LS-SPM	Raster-Sonden-Mikroskop für Fest-Flüssig-Grenzfläche
LT	Low Temperature (dt.: Tieftemperatur)
LT-UHV-SPM	Raster-Sonden-Mikroskop für UHV und tiefe Temperaturen
MD	Molekular-Dynamik
MM	Molekular-Mechanik
NC-AFM	Non-Contact - Atomic Force Microscope (dt.: Berührungslose AFM)
OFHC	Oxygen Free High Conductivity (-Copper)
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Polyzykl. arom. Kohlenwasserstoffe)
PDOS	Partial Density Of Electronic States (dt.: Partielle Zustandsdichte)
PLL	Phased Locked Loop (dt.: Phasenregelschleife)
PZT	Blei-Zirkonate-Titanate
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop

SNR	Signal to Noise Ratio (dt.: Signal-/Rausch-Verhältnis)
SPM	Scanning Probe Microscope (dt.: Raster-Sonden-Mikroskop)
STM	Scanning Tunneling Microscope (dt.: Raster-Tunnel-Mikroskop)
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy (dt.: Raster-Tunnel-Spektroskopie)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TF	Tuning Fork (dt.: Quarz-Stimmgabel)
TMA	Trimesic Acid (Trimesinsäure); 1,3,5-Benzoltricarbonsäure; $C_9H_6O_6$
TSP	Titansublimationspumpe
UHV	Ultrahochvakuum

“There’s Plenty of Room at the Bottom”

Richard Phillips Feynman (1918-1988)

1 Motivation

1.1 Zukunftsweisende Nanotechnologie

Der Physiker und Nobelpreisträger Max Planck prägte den Satz: „Dem Anwenden muss das Erkennen vorausgehen“. Erkenntnisse werden vor allem durch Grundlagenforschung gewonnen. Auf dem vergleichsweise jungen Forschungsfeld der Nanowissenschaften geht es darum, die elementaren Zusammenhänge auf molekularer und atomarer Ebene zu verstehen. Auf diese Weise können Technologien verbessert, Prozesse effizienter gestaltet und wertvolle Ressourcen eingespart werden.

Nanotechnologie befasst sich mit der kontrollierten Herstellung, Analyse und Manipulation von Strukturen, bei denen mindestens eine Größendimension 1 bis 100 Nanometer beträgt.^[1] Der Begriff „Nano“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet „Zwerg“. Ein Nanometer entspricht dem Milliardstel eines Meters ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) und ist ca. 50.000 mal kleiner als der Durchmesser eines menschlichen Haares.^[2] Bereits 1959 sprach Richard Feynman^[3] in seinem Vortrag "There's Plenty of Room at the Bottom" über die gezielte Kontrolle und Manipulation von Dingen im kleinsten Maßstab. Erstmals definiert wurde der Begriff „Nanotechnologie“ jedoch erst 1974 von Norio Taniguchi^[4] und später etabliert durch Eric Drexler.^[5,6] Heute gilt Nanotechnologie als die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts mit dem Potenzial, wichtige Beiträge zur Lösung großer gesellschaftlicher Herausforderungen zu leisten.^[7]

Die Nanotechnologie macht sich vor allem die besonderen Eigenschaften von Materialien zu Nutze, die aufgrund der geringen Strukturgröße auftreten, wie beispielsweise Quanteneffekte oder eine erhöhte Reaktivität infolge stark vergrößerter Oberflächen. Entsprechend können sich nanostrukturierte 2D-Materialien bezüglich ihrer mechanischen, optischen, magnetischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften völlig anders verhalten als Bulkmaterialien. Die progressive Entwicklung von Nanomaterialien und deren Nutzung sind in immer mehr Bereichen zu beobachten.^[7] Mögliche Anwendungen erstrecken sich über ein breites Spektrum, von Energietechnik (Solar- und Brennstoffzellen), Umwelttechnik (Materialkreisläufe und Entsorgung), Informationstechnik (Speicher und Prozessoren) bis in den Gesundheitsbereich (Medizintechnik).

1.2 Nanostrukturierung durch Selbst-Assemblierung

Eine zukunftsweisende Methode zur gezielten Herstellung von Nanostrukturen ist molekulare Selbst-Assemblierung. Bei diesem Verfahren ordnen sich funktionalisierte Moleküle (sogenannte „molekulare Bausteine“) selbstständig, d.h. auf thermodynamischen Gleichgewichtsprozessen basierend und ohne äußere Energiezufuhr, auf kristallinen Oberflächen an. Selbstassemblierende Monolagen sind in den Nanowissenschaften ein vielversprechender Ansatz zur Entwicklung neuartiger Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften.^[8] Da die chemische Struktur der molekularen Bausteine nahezu beliebig variiert werden kann, lassen sich zweidimensionale Netzwerke von dicht gepackten bis hin zu porösen Strukturen realisieren.^[9] Innerhalb der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Markus Lackinger und Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl, die sich intensiv mit der Grundlagenforschung zu molekularer Selbst-Assemblierung befasst, ist es bereits schon

gelingen, zweidimensionale nanoporöse Netzwerke herzustellen und durch Modifikation der molekularen Bausteine dabei die Porengröße gezielt zu steuern.^[10]

Eine ideale Umgebung zur Erforschung molekularer Selbst-Assemblierung bietet die Fest-Flüssig-Grenzfläche.^[11] Bei vergleichsweise einfach durchzuführenden Experimenten adsorbieren die molekularen Bausteine aus der Lösung auf dem Substrat und formen sich zu zweidimensionalen Netzwerk-Strukturen aus. Mit einem bedeutend höheren (instrumentellen wie präparativen) Aufwand verbunden sind Experimente im Ultrahochvakuum (UHV). Dabei erfolgt die Abscheidung der funktionalisierten Moleküle aus der Gasphase auf die kristalline Substratoberfläche. Aufgrund der geringen Kontamination (geringe Teilchenzahldichte) und der exakt definierten Bedingungen bieten UHV-Experimente gravierende Vorteile. Begünstigt durch die wasser- und sauerstoffarme Umgebung ist auch die Präparation reaktiver Metallsubstrate möglich. Im Gegensatz zur Fest-Flüssig-Grenzfläche, bei der die selbstassemblierten Netzwerke vorwiegend durch schwache, nicht-kovalente intermolekulare Bindungen stabilisiert werden, lassen sich im UHV (anhand reaktiver Metalloberflächen) sehr robuste, kovalent gebundene Nanostrukturen erzeugen. Diese durch Oberflächen-Polymerisation hergestellten 2D-Nanostrukturen können beispielsweise als Template für die definierte Anordnung von Nanopartikeln oder als nanostrukturierte Stempel dienen. Auch molekulare elektrische Schaltkreise sind denkbare Anwendungen.^[12]

1.3 STM als „Auge und Finger“ der Nanotechnologie

Nanostrukturen sind prinzipiell zu klein, um sie mit Hilfe optischer Mikroskope sichtbar zu machen. Ein wichtiges Werkzeug zur Abbildung und Manipulation von Nanostrukturen bietet die Raster-Sonden-Mikroskopie (engl.: Scanning Probe Microscopy; SPM) und insbesondere die auf quantenmechanischen Effekten basierende Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy; STM). Anfang der 80er Jahre entwickelte die Arbeitsgruppe um Heinrich Rohrer und Gerd Binnig das erste STM. Bei dem ursprünglichen Vorhaben, lokale Spektroskopie zu betreiben, kombinierten sie die Idee des Vakuumtunnels^[13,14] mit der piezogesteuerten Rastertechnik und fanden dabei heraus, dass das neue Instrument neben spektroskopischen auch topographische Informationen lieferte.^[15] Die beiden Wissenschaftler, die 1986 den Physik-Nobelpreis für ihre bahnbrechende Erfindung erhielten, stießen damit erstmalig eine Tür zu einer Dimension auf, die zwar theoretisch erörtert, aber bis zu diesem Zeitpunkt nur ansatzweise direkt visualisiert werden konnte. Wenig später entwickelten sie auch das Raster-Kraft-Mikroskop (engl.: Atomic Force Microscope; AFM), welches auf der Kraftwechselwirkung zwischen Sonde und Probe basiert.^[16]

Der gravierende Vorteil von Raster-Tunnel-Mikroskopie gegenüber anderen analytischen Verfahren wie Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)^[17] liegt, neben dem sehr hohen räumlichen (lateralen und vertikalen) Auflösungsvermögen, insbesondere in der Möglichkeit, einzelne Moleküle und Atome gezielt zu manipulieren. Dies wurde erstmals von Eigler^[18] durch die Anordnung von 35 Xenon-Atomen auf Ni(110) mit Hilfe eines STM bei Temperaturen von 4 K gezeigt (Schriftzug IBM, „Big Blue“). Dadurch hat sich die Raster-Tunnel-Mikroskopie schließlich zum „Auge und Finger“ der Nanotechnologie etabliert, mit der Fähigkeit, Materie auf atomarer und molekularer Ebene zu kontrollieren.^[2]

Die grundlegenden Mechanismen und Elementarprozesse molekularer Selbst-Assemblierung zu verstehen und diese zielgerichtet für die Nanostrukturierung anzuwenden, ist ein zentraler

Themenschwerpunkt in der Oberflächenanalytik. Mit Hilfe der Raster-Tunnel-Mikroskopie können Struktur und Eigenschaften der oberflächenadsorbierten und selbstassemblierten Nanostrukturen analysiert, und so mit den theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Bei besonders hoch aufgelösten STM-Aufnahmen ist es sogar möglich, Position und Orientierung einzelner Moleküle zu bestimmen und dadurch Rückschlüsse auf intermolekulare Bindungen zu führen.

1.4 Projektzielsetzung und Struktur dieser Arbeit

Das dargestellte Projekt, finanziell getragen von der *Bayerischen Forschungstiftung*^[19] und in Kooperation mit der Münchner Firma *attocube systems AG*^[20], dient der Entwicklung eines Raster-Sonden-Mikroskops zur Charakterisierung von selbstassemblierten 2D-Nanostrukturen. Ziel dieses Vorhabens ist es, durch Einbindung eines piezobasierten Nanopositionierers in eine etablierte STM-Architektur ein besonders driftstabiles, hochauflösendes Raster-Sonden-Mikroskop mit einer automatisierten Sonden-Annäherung zu entwickeln. Als Gestaltungsvorlage dient ein nach dem Prinzip von Besocke^[21] arrangierter STM-Aufbau (**siehe Anhang B.1**), der thermisch bedingte Längenausdehnungen gut kompensiert und dadurch eine hohe Positionsstabilität der Sonde aufweist. Mit Hilfe des besonders präzisen *attocube*-Nanopositionierers (Linear-Positionierer, Modelltyp ANPz)^[20] soll die Sonde zuverlässig an die Probe herangeführt werden.

Zu Beginn des Vorhabens existierten innerhalb der Arbeitsgruppe neben einem Raster-Tunnel-Mikroskop eines kommerziellen Anbieters^[22] zwei Eigenbauten; ein von Stadler^[23] konzipiertes STM für Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche und eine Variante eines nach Stipe et al.^[24] gestalteten STM-Aufbaus^[25] für Tieftemperatur-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV). Diese Mikroskope lieferten passable STM-Aufnahmen, waren jedoch auch fehleranfällig und teilweise anspruchsvoll in ihrer Handhabung. Insbesondere die Sonden-Annäherung war eine zeitintensive und unzuverlässige Prozedur, bei der es häufig zum mechanischen Kontakt zwischen Probe und Sonde und dadurch zu deren Beschädigung kam. Die Neuentwicklung soll die guten Abbildungseigenschaften der vorhandenen Mikroskop-Aufbauten übertreffen und durch einen zuverlässigen Annäherungs-Mechanismus signifikante Verbesserungen erzielen.

Der erste Schritt dieses Vorhabens beinhaltet die Entwicklung eines Raster-Sonden-Mikroskops explizit für STM-Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche unter Ausgestaltung einer automatischen Sonden-Annäherung mittels Nanopositionierer (**siehe Kap. 3.1**). Herausstellungsmerkmale dieses Mikroskops (Bez.: *LS-SPM*, **siehe Kap. 3.2**) sind die gute mechanische Stabilität, eine hohe Driftstabilität und eine besonders einfache Handhabung. Die Implementierung einer auf Quarz-Stimmgabel-Technik basierenden NC-AFM-Sonde ermöglicht zudem die Durchführung berührungsloser Raster-Kraft-Mikroskopie.

Im zweiten Schritt wird das Prinzip der neuen Sonden-Annäherung auf ein Raster-Sonden-Mikroskop für Tieftemperatur-Experimente im UHV übertragen. Inbegriffen bei der Entwicklung dieses Mikroskops (Bez.: *LT-UHV-SPM*, **siehe Kap. 3.3**) ist der Aufbau einer UHV-Anlage mit allen zur Probenpräparation erforderlichen Einbauten. Funktions- und Leistungsfähigkeit der neuen Mikroskope werden abschließend anhand diverser Experimente (**siehe Kap. 4**) verifiziert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Piezotechnik

2.1.1 Piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt (kurz: Piezoeffekt) beschreibt den Zusammenhang zwischen mechanischer Deformation und elektrischer Spannung in Festkörpern. Demnach treten bei Verformung bestimmter Kristalle (z.B. Quarz) elektrische Oberflächenladungen auf, die zur Ausbildung eines elektrischen Feldes führen. Die Umkehr dieses Effekts wird als reziproker oder inverser Piezoeffekt bezeichnet.^[26]

Der Piezoeffekt beruht darauf, dass sich bei Verformung des Kristalls die Ladungsschwerpunkte negativer und positiver Ladung zueinander verschieben, wodurch eine elektrische Polarisation entsteht. Aufgrund der periodischen Kristallstruktur verstärkt sich dieser Effekt und es bildet sich ein elektrisches Feld zwischen den Kristallflächen aus (**Abb. 2-1, b**). Umgekehrt kommt es zu einer Deformierung des Kristalls, wenn in bestimmten Richtungen des Kristalls ein elektrisches Feld angelegt wird, wodurch die Ionen jeder Einheitszelle durch elektrostatische Kräfte verschoben werden.

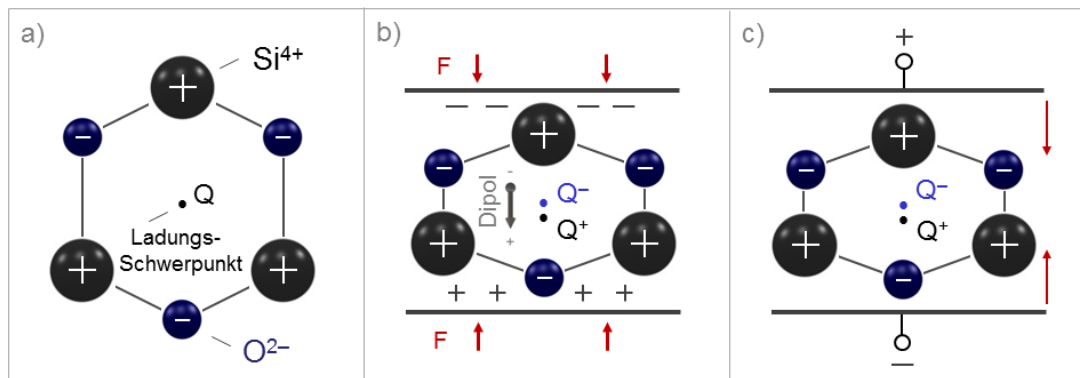


Abb. 2-1: Schematische Darstellung des piezoelektrischen Effekts anhand der Kristallstruktur von Quarz. b) Bei Einwirken einer äußeren Kraft kommt es aufgrund der Ladungsverschiebungen zu einer elektrischen Polarisation. c) Inverser Piezoeffekt: das Anlegen einer elektrischen Spannung bewirkt eine Deformation des Kristalls. (Gezeichnet nach ^[27])

Piezoelektrische Materialien können als Aktor und auch als Sensor dienen. Durch Anlegen einer Wechselspannung lassen sich auch periodische Schwingungen erzeugen.^[28,29] Dieses Prinzip findet beispielsweise Anwendung bei der berührungslosen Raster-Kraft-Mikroskopie (NC-AFM, **vgl. Kap. 2.4.3**). Dabei wird eine Quarzstimmgabel (engl.: Tuning Fork) mit definierter Frequenz angeregt und die Änderung der Resonanzfrequenz infolge der Sonde-Probe-Wechselwirkungen detektiert.

2.1.2 Keramische Piezoelemente

2.1.2.1 Struktur einer Piezokeramik

Synthetisch hergestellte, polykristalline Piezokeramiken bieten eine gute Alternative zu Quarzkristallen und zeichnen sich insbesondere durch ihre maßgeschneiderten piezoelektrischen Eigenschaften aus. Aufgrund der Fähigkeit, elektrische Energie auf direktem Wege in mechanische Bewegungen umzuwandeln, können Piezokeramiken (ohne weitere Mechanik) auf kleinstem Bauraum angewendet werden. Für Techniken, die Bewegungen mit hoher Präzision erfordern, wie z.B. Raster-Sonden-Mikroskopie oder Nanopositionierung, ist ihre Verwendung elementar.

Polykristalline Piezokeramiken werden in einem Sinterprozess hergestellt und im Anschluss mit Metallelektroden versehen. Als Basismaterialien dienen modifizierte Blei-Zirkonate-Titanate (PZT). PZT sind Mischkristalle aus PbZrO_3 und PbTiO_3 und kristallisieren beim Abkühlen aus der Schmelze in der Perowskit-Struktur.^[30] Oberhalb der Curie-Temperatur liegt eine kubische Struktur vor, die aufgrund ihrer Zentrosymmetrie keine piezoelektrischen Eigenschaften aufweist. Unterhalb der Curie-Temperatur wird die kubische Struktur leicht verzerrt. Dadurch entsteht eine Ladungsverschiebung innerhalb der Einheitszellen und es bilden sich elektrische Dipole aus. Infolge dieser Polarisierung besitzen die einzelnen PZT-Kristallite piezoelektrische Eigenschaften. Aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallite gleicher Orientierung (sog. Domänen oder „Weiss'sche Bezirke“) verhält sich eine Piezokeramik zunächst nach außen nicht piezoelektrisch. Erst durch Anlegen eines ausreichend starken elektrischen Gleichfeldes (Polung) erfolgt die einheitliche Ausrichtung der Domänen (einhergehend mit einer leichten Deformation des Materials). Beim Überschreiten der thermischen, mechanischen und elektrischen Grenzwerte der Keramik geht das aufgeprägte piezoelektrische Verhalten wieder verloren (Depolarisation).

2.1.2.2 Deformationsverhalten von Piezoaktoren

Aufgrund verzögert ablaufender mikroskopischer Polarisierungseffekte weist eine Piezokeramik im Großsignalbereich ein nichtlineares Auslenkungsverhalten auf. Diese mechanische Hysterese wird als „Schmetterlingskurve“ bezeichnet und ist in **Abb. 2-2 (a)** dargestellt.^[29] Dabei entspricht der Koordinatenursprung dem unpolarisierten Zustand. Bei der Polung richten sich die Domänen sukzessive mit ansteigender Größe des elektrischen Feldes entlang der Neukurve (1) aus und der Piezo dehnt sich bis zur Sättigung. Vermindert man die Spannung, so wird auch die Ausdehnung reduziert (2). Nach Spannungsabbau verbleibt eine remanente Dehnung (ϵ_{rem}). Bei invertierter Spannung (Umkehr des elektrischen Feldes) kontrahiert der Piezo zunächst (3), bis es schließlich zu einem Umklappen der Domänen kommt (Depolarisation). Unter weiterer Verstärkung des entgegengesetzten elektrischen Feldes dehnt sich der Piezo durch Neuausrichtung der Domänen wieder aus (4). Um die ursprüngliche Polarisationsrichtung wiederherzustellen, ist das erneute Anlegen einer (hinreichend großen) positiven Spannung erforderlich (5-6).

Damit unerwünschte Depolarisationseffekte ausbleiben, werden Piezoaktoren weit unterhalb ihrer Sättigung (im Kleinsignalbereich, siehe **Abb. 2-2, b**) betrieben. In diesem Bereich ist die Auslenkung in erster Näherung proportional zur anliegenden Spannung. Bei genauer Betrachtung tritt jedoch aufgrund der zuvor beschriebenen sukzessiven Ausrichtung der Domänen ein leicht

nichtlineares Verhalten auf. Die Größe der Hysterese ist abhängig von der Maximalauslenkung, d.h. mit steigender Maximalspannung wird auch die Abweichung vom ideal linearen Verhalten größer.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft keramischer Piezoelemente ist die fortschreitende Deformation bei unveränderter Ansteuerspannung. Dieser als „Kriechen“ bezeichnete Effekt ist, wie auch die Hysterese, durch verzögerte Polarisationsprozesse bedingt. Die **Abb. 2-2 (c)** zeigt das logarithmische Kriechverhalten eines Piezos, dessen Auslenkung sich (ohne Änderung der Ansteuerspannung) um ca. 1 % pro Zeitdekade verändert. Das Positionskriechen $\Delta L(t)$ als Funktion der Zeit lässt sich wie folgt abschätzen:

$$\Delta L(t) \approx \Delta L_{t=0,1} \left[1 + \gamma \cdot \lg \left(\frac{t}{0,1 \text{ s}} \right) \right] \quad (2-1)$$

Dabei entspricht $\Delta L_{t=0,1}$ der Auslenkung des Piezos 0,1 Sekunden nach der Spannungsänderung, der Kriechfaktor γ beträgt in etwa 1 % (bis max. 2 %) pro Zeitdekade.^[29]

Positionskriechen und Hysterese sind stark abhängig vom verwendeten Piezomaterial. Durch den Einbau von Fremdatomen (Dotierung) lassen sich die Eigenschaften eines PZT-Werkstoffes modifizieren. Bezogen auf ihre piezoelektrische Verformbarkeit entstehen durch unterschiedliche Dotierungen sogenannte harte und weiche Keramiken. Im Vergleich zu weichen PZT lassen sich die Domänen bei harten PZT nur durch große elektrische Felder verändern, d.h. es werden höhere elektrische Spannungen benötigt, um vergleichbare Auslenkungen zu erzielen.^[29]

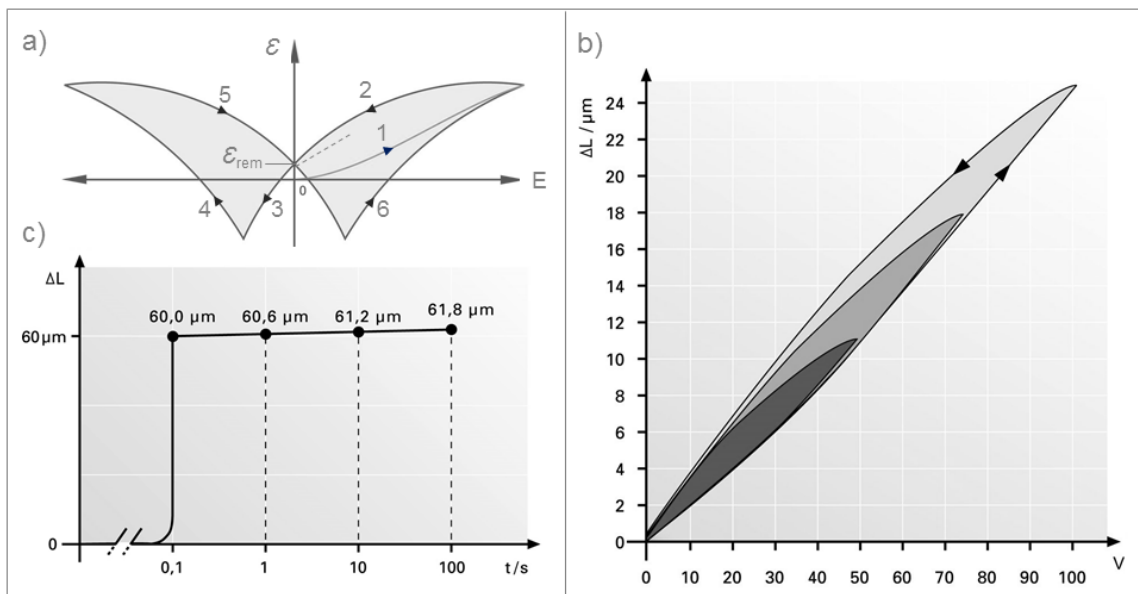


Abb. 2-2: Deformationsverhalten keramischer Piezoelemente.^[29] a) Mechanische Hysterese (bezeichnet als „Schmetterlingskurve“) im Großsignalbereich. b) Spannungsabhängige Hysterese im unregulierten Betrieb (Kleinsignalbereich). c) Logarithmisches Kriechen bei unveränderter Ansteuerspannung (pro Zeitdekade beträgt die Positionsänderung ca. 1% der spannungsabhängigen Auslenkung).

2.1.2.3 Ausführungen keramischer Piezoelemente

Keramische Piezoelemente gibt es in verschiedensten Ausführungen. Nachfolgend werden die charakteristischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Piezoaktoren (Linearaktoren, Scheraktoren und Rohraktoren, *siehe Abb. 2-3*) kurz skizziert.

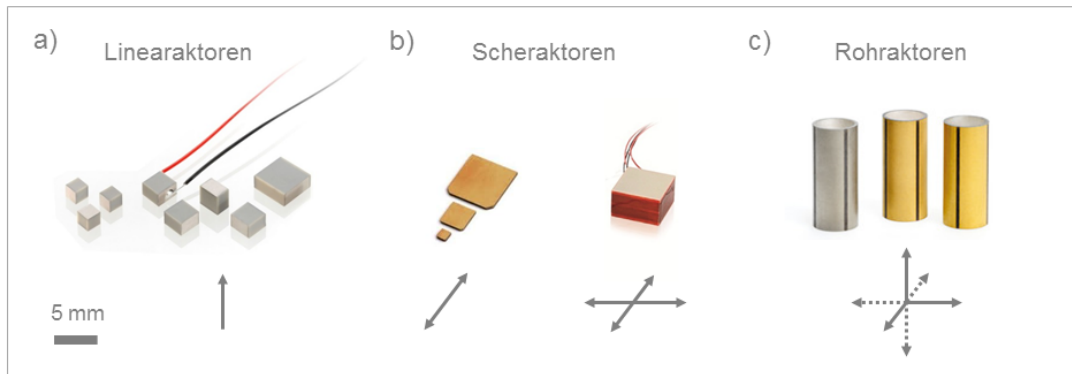


Abb. 2-3: Ausführungen keramischer Piezoaktoren. a) Unipolarer Linearaktor für axiale Bewegungen. b) Bipolarer Scheraktor für laterale Auslenkungen (links: einzelne Scherplatten unterschiedlicher Größe, rechts: kombinierter Mehrachsen-Scheraktor). c) Rohraktor (Röhrenpiezo mit vierfach segmentierter Außenelektrode) für Bewegungen in alle drei Raumrichtungen. (Adaptiert aus ^[28])

Linearaktoren ändern bei einer anliegenden elektrischen Spannung ihre Höhe. Der Aufbau von Linearaktoren nach Multilayer-Technologie besteht aus Lagen dünner PZT-Keramiksichten (25 μm - 100 μm). Diese sind durch Metallelektroden getrennt, welche seitlich zusammengefasst und parallel verschaltet sind.^[29] Werden mehrere Piezoaktoren seriell verschaltet, wird dies als Stapelaktor (engl.: Stack) bezeichnet. Linearaktoren sind unipolar bzw. semi-bipolar. Sie können aus ihrer Grundform heraus hauptsächlich gestreckt, aber nur geringfügig kontrahiert werden. Eine übermäßige negative Ansteuerung (bzw. die Umkehrung des angelegten elektrischen Feldes) hat eine unerwünschte Depolarisation zur Folge. Zu berücksichtigen ist, dass die Ausdehnung von Linearaktoren nicht vollkommen planparallel erfolgt. Mikroskopisch betrachtet wölben sich die Deckflächen bei der Expansion geringfügig. Diese als "Kisseneffekt"^[29] bezeichnete Besonderheit hat keinen direkten Einfluss auf die Funktion, kann aber anwendungsbedingt zu Kippbewegungen und darüber hinaus zu Rissbildungen in der Piezokeramik führen.

Mit Hilfe von **Scheraktoren** können laterale Bewegungen erzeugt werden. Bei anliegender Spannung verschieben sich die beiden Deckflächen seitlich zueinander. Der Scherpiezo ist als Einzelelement (Scherplatte), als Multilayer oder als Mehrachsen-Scheraktor (x, y) verfügbar. Bei der Scherplatte befinden sich die Elektroden auf den Deckflächen, beim Multilayer sind diese seitlich zusammengefasst und parallel verschaltet. Der Scheraktor ist bipolar und kann entlang einer Achse vor und zurück geschert werden. Durch ein Ansteuern beider Elektroden mit entgegengesetzter Polarität kann eine Verdoppelung der Auslenkung erzielt werden.

Ein **Rohraktor** (auch bez. als Röhrenpiezo) kann, abhängig von seiner Elektrodenanordnung, Bewegungen in alle drei Raumrichtungen ausführen und eignet sich daher hervorragend als Rastereinheit. Für den geplanten STM-Aufbau wird ein Röhrenpiezo mit einer vierfach segmentierten Außenelektrode und einer durchgängigen Innenelektrode verwendet. Die Ansteuerung für laterale Bewegungen (x bzw. y) erfolgt durch Anlegen einer elektrischen Spannung an einer der

äußeren Elektroden (relativ zur Innenelektrode). Dabei wird der Röhrenpiezo partiell gestreckt (oder gestaucht) und neigt sich entsprechend zur Seite. Um diesen Effekt zu verstärken, kann die gegenüberliegende Elektrode zusätzlich mit entgegengesetzter Spannung beaufschlagt werden. Bei Umkehr der Polaritäten neigt sich der Röhrenpiezo in die Gegenrichtung. Für axiale Bewegungen (Elongation und Kontraktion entlang der z-Achse) wird die Innenelektrode relativ zu allen vier (gleichgeschalteten) Außenelektroden angesteuert. Dabei kann der Röhrenpiezo aus seiner Neutrallage heraus sowohl gestreckt als auch gestaucht werden. Aufgrund der Möglichkeit von überlagerten Bewegungen kann der Röhrenpiezo gleichzeitig eine axiale und laterale Auslenkung ausführen.

2.1.2.4 Abschätzung der spannungsabhängigen Auslenkung

Für eine Abschätzung der spannungsabhängigen Auslenkung von Piezoaktoren wird die piezoelektrische Ladungskonstante (Piezomodul) benötigt.^[29] Der Piezomodul d_{ij} (Einheit: pm/V) beschreibt das Verhältnis zwischen mechanischer Deformation und anliegender elektrischer Spannung.

Bei **Linearaktoren** wird der Piezomodul d_{33} verwendet. Die resultierende Längendifferenz ΔL_H ergibt sich aus dem Produkt von Piezomodul und anliegender Spannung U , multipliziert mit der Anzahl der Keramiklagen (mit $n = 1$ für ein Einzelement):

$$\Delta L_H \approx n \cdot d_{33} \cdot U \quad (2-2)$$

Zur Abschätzung der spannungsabhängigen Auslenkung von **Scheraktoren** ist der Piezomodul d_{15} (entspricht ca. $2 \cdot d_{33}$) erforderlich. Die resultierende Scherbewegung ΔL_S beträgt:

$$\Delta L_S \approx n \cdot d_{15} \cdot U \quad (2-3)$$

Ein Röhrenpiezo (**Rohraktor**) ist standardmäßig so gepolt, dass er sich bei positiver elektrischer Spannung an den Außenelektroden (Innenelektrode auf Masse) verkürzt. Der entsprechende Piezomodul d_{31} hat daher ein negatives Vorzeichen. Die sich infolge einer Betriebsspannung U einstellende axiale Kontraktion ΔL_{axial} eines Röhrenpiezos mit Länge l und Wandstärke t beträgt:

$$\Delta L_{axial} \approx d_{31} \cdot \frac{l}{t} \cdot U \quad (2-4)$$

Die laterale (d.h. seitliche) Auslenkung des Röhrenpiezos erfolgt durch Änderung der elektrischen Spannung an einer der vier äußeren Elektrodensegmente. Ist der Innendurchmesser ID des Röhrenpiezos deutlich größer als dessen Wandstärke t , so lässt sich die laterale Auslenkung wie folgt abschätzen (für $ID \gg t$):

$$\Delta L_{lateral,1/2} \approx \frac{0,45 \cdot d_{31} \cdot l^2}{ID \cdot t} \cdot U \quad (2-5)$$

Beaufschlagt man das gegenüberliegende Elektrodensegment mit einer elektrischen Spannung entgegengesetzter Polarität, so verdoppelt sich die laterale Auslenkung:

$$\Delta L_{lateral} \approx \frac{0,90 \cdot d_{31} \cdot l^2}{ID \cdot t} \cdot U \quad (2-6)$$

Für die Rastereinheit des *LT-UHV-SPM* (**siehe Kap. 3.3.4**) wird ein Röhrenpiezo mit einer Länge l von 12,7 mm, einem Innendurchmesser ID von 5,33 mm und einer Wandstärke t von 0,5 mm verwendet. Die Außenelektrode hat vier Segmente, die Innenelektrode ist durchgängig und der Piezomodul d_{31} beträgt $-180 \text{ pm/V}^{[31]}$. Bei einer Betriebsspannung von 75 V (gegenüberliegendes Segment mit gegensätzlicher Spannung beaufschlagt, Innenelektrode auf Masse) beträgt die zu erwartende, laterale Gesamtauslenkung (d.h. der Scanbereich in $\pm x$ bzw. $\pm y$) des Röhrenpiezos:

$$\Delta L_{lateral, ges.} \approx \left| \frac{0,9 \cdot (-180 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{m/V}) \cdot (12,7 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m})^2}{(5,33 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m}) \cdot (0,5 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m})} \cdot 75 \text{ V} \right| \cdot 2 \quad (2-7)$$

$$\Delta L_{lateral, ges.} \approx \underline{1,47 \text{ } \mu\text{m}} \quad (2-8)$$

Die maximal mögliche Längenänderung ($\pm z$) bei einer absoluten Spannungsdifferenz von 300 V (d.h. $\pm 150 \text{ V}$, anliegend an der Innenelektrode, alle vier Außenelektroden auf Masse) ist nach **Gleichung (2-4)** wie folgt zu erwarten:

$$\Delta L_{axial, ges.} \approx \left| (-180 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{m/V}) \cdot \frac{(12,7 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m})}{(0,5 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m})} \cdot 300 \text{ V} \right| \quad (2-9)$$

$$\Delta L_{axial, ges.} \approx \underline{1,37 \text{ } \mu\text{m}} \quad (2-10)$$

2.2 Nanopositionierung mittels *attocube* Linear-Positionierer

Nanopositionierung, d.h. das präzise Positionieren im Bereich weniger Nanometer, spielt in der Raster-Sonden-Mikroskopie eine wichtige Rolle. Insbesondere das Heranführen der STM-Sonde an die Probe bis Tunnelkontakt (Sonden-Annäherung, **siehe Kap. 3.1**) erfordert hohe Präzision und ist Grundvoraussetzung für den Abbildungsprozess. Daneben ist bei besonders „großflächigen“ Proben (mehrere μm^2) eine laterale Positionierung zur gezielten Abbildung einzelner Bildbereiche erforderlich. Eine etablierte Methode der Nanopositionierung beruht auf einem durch Massenträgheit erwirkten Wechselspiel zwischen Haft- und Gleitreibung, dem sogenannten Stick-Slip-Effekt. Der Antrieb erfolgt dabei über einen ungleichförmig beschleunigten Piezoaktor. Entscheidender Vorteil der piezobasierten Nanopositionierung ist, dass diese keine aufwendige Mechanik benötigt und dadurch auf kleinstem Bauraum realisiert werden kann.

Die Münchner Firma *attocube systems AG*^[20] verfügt aufgrund langjähriger Erfahrung über eine hohe Expertise auf dem Gebiet der Nanopositionierung. Für den geplanten SPM-Aufbau soll ein Serienmodell (Linear-Positionierer ANPz, **siehe Abb. 2-4**) in das SPM-Design integriert, und so eine zuverlässige Sonden-Annäherung realisiert werden. Standardmäßig wird das zu transportierende Gewicht auf dem „Tisch“ (Transporttisch) des Nanopositionierers montiert. Angetrieben wird der Nanopositionierer mit Hilfe eines unipolaren Linearaktor (im Folgenden als Antriebspiezo bezeichnet), welcher durch Expansion und Kontraktion eine geführte Achse bewegt. Die Achse wird mit definierter Kraft in einer zweigeteilten Prismenführung (bez. als Klemmbacken) gehalten. An einer der beiden Führungen („feste“ Backe) erfolgt die Befestigung des Nanopositionierers. Die zweite, „bewegliche“ Klemmbacke ist über zwei (federunterlegte) Schrauben an die feste Backe gekoppelt. Die Klemmung der Achse (Klemmkraft) ist voreingestellt und kann über die Schrauben justiert werden.

Für das Ein- und Ausfahren des Nanopositionierers wird der Antriebspiezo mit einer elektrischen Spannung (Sägezahnamplitude) beaufschlagt, wodurch dessen Expansion und Kontraktion mit unterschiedlich starken Beschleunigungen erfolgen. Ist die Beschleunigung hoch genug, so wird die Haftreibung zwischen Achse und Führung überwunden und die Achse gleitet durch die Führung. Für eine Bewegung des Tisches nach oben wird der Antriebspiezo zunächst langsam expandiert; der Tisch wird um das Maß der Expansion angehoben. Die anschließende Kontraktion erfolgt mit hoher Beschleunigung. Dabei verharrt der Tisch aufgrund seiner Massenträgheit in seiner Position. Die bedeutend masseärmere Achse wird hingegen (nach oben) beschleunigt und gleitet durch die Führung. Der Antriebspiezo befindet sich nun wieder in Nulllage, während der Tisch die Wegstrecke Δh zurückgelegt hat (*Position 2*, **siehe Abb. 2-4, c**). Beim Einfahren des Nanopositionierers wird das Profil der Sägezahnspannung umgekehrt. In diesem Fall erfolgt zuerst eine Expansion des Antriebspiezo mit hoher Beschleunigung, infolge dessen die Achse durch die Führung (nach unten) gleitet. Bei der anschließenden, langsamen Kontraktion wird (unter vorherrschender Haftreibung zwischen Achse und Führung) der Tisch um die Wegstrecke Δh abgesenkt. Die periodische Wiederholung einer Einzelsequenz führt zu einer quasikontinuierlichen Translation in eine Richtung, und das mit hoher Reproduzierbarkeit und Präzision.

Für den geplanten STM-Aufbau wurden zunächst zwei Serienmodelle unterschiedlicher Baugröße (ANPz100, ANPz50) in Betracht gezogen. Diese Nanopositionierer werden üblicherweise zur vertikalen Positionierung verwendet, können jedoch auch (ohne Funktionseinschränkung) in

beliebiger Einbaulage montiert werden. Darüber hinaus sind Varianten für die Anwendung im Ultrahochvakuum (UHV) und bei tiefen Temperaturen (LT) verfügbar. Zu beachten ist die starke Temperaturabhängigkeit von Piezoaktoren, wodurch sich deren Maximalauslenkung (und folglich auch die Nettoschrittweite des Nanopositionierers) bei LT signifikant reduziert.^[28] Die **Tabelle 2-1** zeigt die vom Hersteller *attocube systems AG* angegebenen Spezifikationen^[20].

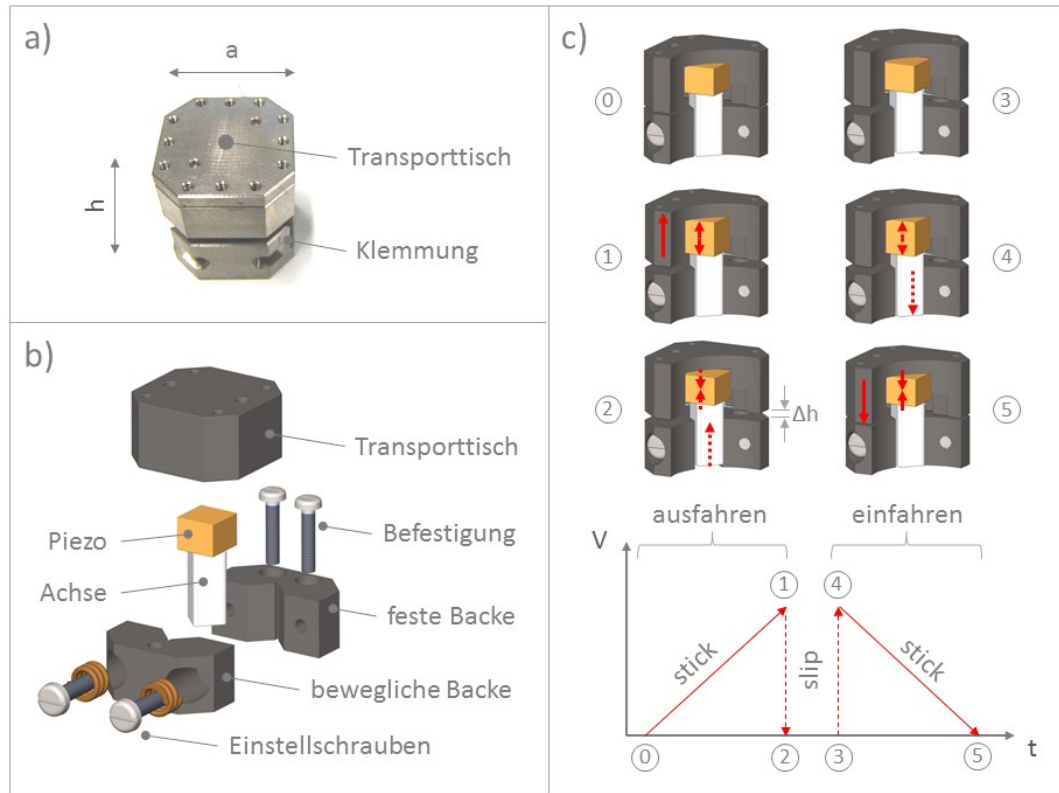


Abb. 2-4: Funktion und Aufbau des attocube-Nanopositionierers: a) attocube Linear-Positionierer ANPz für die vertikale Nanopositionierung. b) Aufbau (Explosionsansicht): die Achse wird mit definierter Klemmkraft in einer zweigeteilten Prismenführung gehalten. Achse und Tisch sind fest mit dem Antriebspiezo verklebt. c) Funktionsprinzip: bei elektrischer Ansteuerung (mittels Sägezahn-Amplitude) expandiert und kontrahiert der Antriebspiezo. Abhängig von dem Grad der Beschleunigung besteht zwischen Achse und Führung Haft- bzw. Gleitreibung.

	ANPz50	ANPz100
Baugröße ($a \times a \times h$)	(15 x 15 x 13,5) mm ³	(24 x 24 x 20) mm ³
max. Verfahrweg	2,5 mm	5 mm
max. Piezohub (RT/LT)	5 μ m (300 K) / 0,8 μ m (4 K)	5 μ m (300 K) / 0,8 μ m (4 K)
min. Schrittweite (RT/LT)	25 nm (300 K) / 10 nm (4 K)	50 nm (300 K) / 10 nm (4 K)
max. Belastung	50 g	200 g

Tabelle 2-1: Spezifikationen der attocube Nanopositionierer (Modellreihe ANPz).^[20]

2.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt

Der quantenmechanische Tunneleffekt beschreibt ein Phänomen, welches nur bei atomaren Teilchen auftritt und mit der klassischen Physik nicht erklärbar ist. Demnach kann ein Elektron eine endlich hohe und endlich dünne Potentialbarriere überwinden, wenngleich seine Energie eigentlich zu gering dafür ist. Dieses bildhafte, waagerechte Durchschreiten der Potentialbarriere wird als „Tunneln“ bezeichnet.

Analog zum Welle-Teilchen-Dualismus des Lichtes besitzen auch massebehaftete Teilchen wie Elektronen einen Wellencharakter. Trifft die sich ausbreitende Welle eines Elektrons auf eine Potentialbarriere, z.B. einem isolierenden Vakuumpalt zwischen zwei elektrisch leitenden Festkörpern, so wird die Welle nicht ausschließlich reflektiert, sondern transmittiert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch diese Barriere hindurch. Dieser Effekt wird z.B. bei der Raster-Tunnel-Mikroskopie (*siehe Kap. 2.4.2*) genutzt: Bei einer anliegenden elektrischen Spannung zwischen der metallischen STM-Spitze (Sonde) und einer leitfähigen Probe resultiert in geringem Abstand ein sehr kleiner, aber dennoch messbarer Tunnelstrom, der in direkter exponentieller Abhängigkeit zum Sonde-Probe-Abstand steht.^[32]

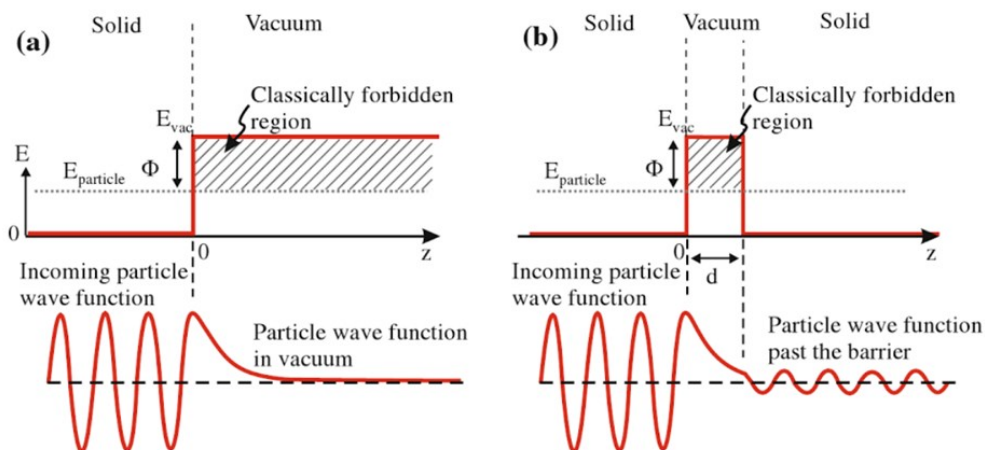


Abb. 2-5: Schematische Darstellung des Tunneleffekts. a) Der obere Graph zeigt die Potential-Barriere mit der Höhe Φ und die Energie eines Elektrons $E_{\text{particle}} = E_F$. Der untere Graph zeigt den realen Anteil der Elektron-Wellenfunktion mit einem exponentiellen Abklingen im Vakuum-Bereich. b) Der obere Graph stellt die Potential-Barriere für eine Festkörper-Vakuum-Festkörper-Konfiguration dar. Der untere Graph zeigt die Wellenfunktion des Elektrons vor (oszillierend), innerhalb (abklingend) und nach der Barriere (wieder oszillierend).^[32]

Um ein grundlegendes Verständnis für den Tunnelübergang zu erlangen, kann ein Modell anhand der stationären, eindimensionalen Schrödinger-Gleichung betrachtet werden^[32]. In der Quantenmechanik werden Elektronen in einem Festkörper mit Hilfe ihrer Wellenfunktion $\psi(r)$ beschrieben. Die Wellenfunktion eines freien Elektrons mit der Energie E ist eine harmonische Funktion. Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung wird gelöst durch die Wellenfunktion:

$$\psi(z) \propto e^{\pm ikz} \quad ; k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (2-11)$$

Die graphische Darstellung der Wellenfunktion ist in **Abb. 2-5** gegeben, dabei ist nur der Realteil der eigentlich komplexen Funktion dargestellt.

Im Folgenden wird ein Elektron in einem Festkörper mit seiner höchsten Energie an der Fermi-Kante E_F betrachtet, welche als Partikel-Energie $E_{particle} = E_F$ bezeichnet wird. Generell ist die Energie der Elektronen an der Fermi-Kante geringer als die freier Elektronen (Vakuum-Energie). Die Energie-Differenz entspricht in etwa der Bindungsenergie der Elektronen innerhalb eines Festkörpers. Die erforderliche Energie, um ein Elektron aus einem Festkörper zu lösen, wird als Austrittsarbeit Φ bezeichnet. Dadurch existiert eine Potentialbarriere an der Oberfläche des Festkörpers, die höher als die Energie der Elektronen ist und diese daran hindert, den Festkörper ins Vakuum-Niveau E_{vac} zu verlassen. In der klassischen Mechanik können Elektronen nicht in diese Potentialbarriere eindringen. Bei der quantenmechanischen Betrachtung endet die Wellenfunktion jedoch nicht abrupt an der Barriere, sondern klingt exponentiell innerhalb der Barriere ab. Ein Ansatz mit einer exponentiell abklingenden Wellenfunktion $\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}$ innerhalb der Barriere führt zu einer Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Elektron an einer bestimmten Position z innerhalb der Barriere aufhält, ist proportional zum Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi(z)|^2$.

$$|\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z} \quad ; \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}} \quad (2-12)$$

Folgt in einem definierten Abstand d ein weiterer Festkörper, so ist diese Konfiguration bereits ein eindimensionales Modell des Tunnelübergangs (Sonde-Spalt-Probe). Das Energie-Diagramm einer solchen Tunnel-Barriere ist in **Abb. 2-5 (b)** dargestellt. Innerhalb des zweiten Festkörpers ist die Lösung der Wellenfunktion wieder eine harmonische Funktion. Das bedeutet, dass das Elektron in beiden Festkörpern eine endlich hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron auf der rechten Seite der Barriere beobachtet wird, ist proportional zum Quadrat des Betrages der Wellenfunktion am Ende der Barriere $|\psi(d)|^2$.

Unter Annahme einer rechteckigen Potentialbarriere mit der Höhe $\Phi = E_{vac} - E_F$ und der Breite d kann der Transmissionskoeffizient T für die Wellenfunktion hinter der Barriere bestimmt werden. Dieser entspricht der Tunnelwahrscheinlichkeit und kann wie folgt berechnet werden:

$$T = \frac{|\psi(d)|^2}{|\psi(0)|^2} \approx e^{-2\kappa d} \quad ; \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}} \quad (2-13)$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit dem Sonde-Probe-Abstand d abnimmt und sich exponentiell mit der Wurzel der Austrittsarbeit verringert.

Verwendet man die freie Elektronenmasse m_e und einen typischen Wert für die Austrittsarbeit eines Metalls ($\Phi \approx 4,5 \text{ eV}$), so erhält man für 2κ einen Wert von etwa 20 nm^{-1} . Variiert man die Barrieren-Breite d um $0,1 \text{ nm}$, so ändert sich der Transmissionskoeffizient um etwa eine Größenordnung ($\sim 7,4$). Entsprechend erhöht sich der Tunnelstrom um eine Größenordnung, wenn die Sonde um ein Ångström an die Probe annähert wird. Diese hohe Empfindlichkeit im Sonde-Probe-Abstand ist der Grund für das extrem hohe vertikale Auflösungsvermögen der Raster-Tunnel-Mikroskopie. Ferner ist ersichtlich, dass die Atome am Apex der STM-Spitze, die nur zwei Ångström (entspricht ungefähr dem atomaren Abstand) weiter von der Probe entfernt sind, um einen Faktor 50 weniger Strom tragen. Folglich wird der überwiegende Anteil des Tunnelstroms vom „letzten Atom“ der Sonde getragen, was wiederum die sehr hohe laterale Auflösung bei der Raster-Tunnel-Mikroskopie erklärt.^[32]

2.4 Raster-Sonden-Mikroskopie

2.4.1 Raster-Sonden-Verfahren

Raster-Sonden-Mikroskopie (engl.: Scanning Probe Microscopy; SPM) ist ein sehr bedeutsames Werkzeug in der Oberflächenanalytik. Insbesondere das auf quantenmechanischem Tunneleffekt basierende Raster-Tunnel-Mikroskop^[33] (engl.: Scanning Tunneling Microscope; STM) bietet im Gegensatz zu anderen analytischen Verfahren, wie z.B. Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) oder Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), eine hohe räumliche Auflösung im Realraum und darüber hinaus die Möglichkeit der gezielten Manipulation.^[32]

Bei sämtlichen Raster-Sonden-Verfahren wird die zu analysierende Oberflächenstruktur für den Abbildungsprozess in ein virtuelles Raster unterteilt und die Messsonde (mittels hochpräziser Piezoaktoren) zeilenweise entlang des Rasters über die Probe geführt. Jedem Bildpunkt werden beim Abrastern verfahrensspezifische, ortsabhängige Informationen (Messgröße bzw. Regelsignal z bei Koordinaten x, y) zugeordnet. Die aufgezeichneten Daten werden mit Hilfe einer Software in eine graphische Darstellung gewandelt, deren Bildaufbau in Realzeit erfolgt.

Das erste SPM wurde im IBM-Forschungslaboratorium Zürich (Rüschlikon, Schweiz) entwickelt. Die beiden Wissenschaftler Gerd Binnig und Heinrich Rohrer, die 1986 den Physik-Nobelpreis erhielten, konnten mit ihrem STM damals u.a. erstmals die 7x7-Rekonstruktion der Silizium(111)-Oberfläche darstellen.^[34] Wenig später entwickelten sie auch das Raster-Kraft-Mikroskop (engl.: Atomic Force Microscope; AFM), dessen Prinzip auf der (Kraft-)Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe basiert.^[16] Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Raster-Sonden-Verfahren entwickelt (*siehe Abb. 2-6*), die sich hauptsächlich in ihrer Messgröße unterscheiden.

Technik	seit	Meßgröße	Besonderheit
Rastertunnelmikroskopie (STM) und Spektroskopie (STS)	1981	Tunnelstrom	atomare Auflösung bei Leitern und Halbleitern; chemische Informationen, Austrittsarbeit und Zustandsdichte
Raster-Nahfeld-mikroskopie (SNOM)	1982	nahfeld-optische Kontraste	Abbildung von optischen Kontrasten bis ca. 10 nm
Rasterkapazitäts-mikroskopie	1984	Ladungszustände	
Raster-Wärme-mikromikroskopie (S _{Th} M)	1985	Temperaturunterschiede	Materialunterschiede (Wärmeleitfähigkeit, Punkt-Differential-Kalorimetrie, DSC, und thermomechanische Analyse, TMA)
Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Kraft-Spektroskopie	1986	Kraftwechselwirkungen	Abbildung von Nichtleitern mit hoher Ortsauflösung; direkter Nachweis von Wechselwirkungen; Materialkontrast
Magnetische Kraft-mikroskopie (MFM)	1987	Magnetfelder	Nachweis magnetischer Domänen bzw. Felder (Flußschläuche)
Reibungs-Kraft-mikroskopie (LFM)	1987	Reibungskräfte	Nachweis der Verteilung unterschiedlicher Materialien
Nahfeld-Akustik-mikroskopie	1989	akustische Wellen	Verteilung unterschiedlicher Materialien über größere Bereiche; gewisse Tiefenauflösung
Raster-Ionenleitfähigkeits-mikroskopie	1989	Ionenströme	Abbildung von Ionen-Konzentrationen

Abb. 2-6: Raster-Sonden-Verfahren im Überblick.^[35]

2.4.2 Raster-Tunnel-Mikroskopie

2.4.2.1 Verfahrensmerkmale und Vorteile

Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy; STM) ist eine im Realraum abbildende Technik mit atomarer Auflösung. Bei diesem Raster-Sonden-Verfahren wird der auf quantenmechanischen Effekten basierende Tunnelstrom als Messgröße genutzt. Voraussetzung dafür ist eine elektrische Leitfähigkeit von Sonde und Probe. Als Sonde dient eine feine metallische Spitze mit möglichst kleinem Apex. Die STM-Spitze wird in einen definierten Abstand zur Probenoberfläche gebracht, bis ein „Tunnelkontakt“ entsteht. Beim Abrastern (engl.: Scannen) der Probe werden die Messdaten in Realzeit zu einer graphischen Darstellung zusammengefügt, die in erster Näherung der Topographie der Probenoberfläche entspricht. Da eine minimale Variation des Sonde-Probe-Abstandes zu einer starken Änderung des Tunnelstroms führt (**vgl. Kap. 2.3**), kann eine hohe räumliche Auflösung erzielt werden.

Bei einem sehr driftstabilen STM können neben topographischen auch spektroskopische Informationen (STS, **siehe Kap. 2.4.2.3**) gewonnen werden. Darüber hinaus kann ein Raster-Tunnel-Mikroskop auch zur gezielten Manipulation einzelner Moleküle und Atome verwendet werden. Letzteres wurde eindrucksvoll mit Hilfe eines 4 K-STM durch die ringförmige Anordnung (Quantum Corrals) von Fe-Atomen auf Cu(111) demonstriert.^[36] Ein weiterer, großer Vorteil der Raster-Tunnel-Mikroskopie liegt darin, dass diese Technik in verschiedensten Umgebungen eingesetzt werden kann. So können STM-Experimente unter ambienten Bedingungen (an Luft), in dielektrischen Flüssigkeiten oder im Vakuum durchgeführt werden. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Probenpräparation, der hohen räumlichen Auflösung und der Anwendungsmöglichkeit als Nano-Manipulationswerkzeug hebt sich die Raster-Tunnel-Mikroskopie damit deutlich von allen anderen Verfahren der Oberflächenanalytik ab.

2.4.2.2 Abbildungsprinzip und Betriebsmodi

Das Abbildungsprinzip der Raster-Tunnel-Mikroskopie ist in der **Abb. 2-7** dargestellt. Zwischen Probe und Sonde wird eine elektrische Spannung (einige mV bis zu einige V) angelegt und die Sonde an die Probenoberfläche herangeführt, bis ein Tunnelkontakt entsteht. Die Annäherung kann manuell oder automatisiert (mit Hilfe eines Nanopositionierers, **vgl. Kap. 3.1**) erfolgen. Abhängig von der gewählten Tunnelspannung kommt der Tunnelkontakt in einem Abstand von weniger als einem Nanometer zustande.^[32] Der abstandsabhängige Tunnelstrom wird mit einem Stromverstärker (Transimpedanz-Wandler) in eine handhabbare Messgröße gewandelt. Anhand des kontinuierlichen Abgleichs zwischen vorgegebenem Tunnelstrom (Sollwert) und detektiertem Tunnelstrom (Istwert) wird die Regelabweichung (engl.: Error Signal) ermittelt und ein Regelsignal (Stellgröße) für den Sonden-Proben-Abstand generiert. Das rastertunnelmikroskopische Abbilden erfolgt zeilenweise, dabei wird die Sonde mit Hilfe der Rastereinheit (Röhrenpiezo, **vgl. Kap. 2.1.2.2**) entlang eines virtuellen Rasters (z.B. 512 x 512 Bildpunkte) über die Probenoberfläche geführt. Aufgrund des nahezu linearen Auslenkungsverhaltens von Piezoaktoren (im Kleinsignal-

betrieb, **siehe Kap. 2.1.2.2**) kann die temporäre Position der Sonde anhand der am Röhrenpiezo anliegenden elektrischen Spannung sehr genau bestimmt werden.

Die STM-Messung lässt sich in unterschiedlichen Betriebsmodi durchführen: In der gängigen Betriebsart „konstanter Strom“ wird der Tunnelstrom durch fortwährende Anpassung des Sonde-Probe-Abstands konstant gehalten. Erreicht die Sonde z.B. eine atomare Stufenkante, so steigt der Tunnelstrom kurzzeitig an. Infolgedessen wird die Sonde (durch Regelung der Z-Komponente des Röhrenpiezos) etwas zurückgezogen, woraufhin der Tunnelstrom wieder auf den vorgegebenen Wert sinkt. Limitierendes Element für die Abbildungsgeschwindigkeit ist dabei das Ansprechverhalten der Abstands-Regelung (Proportional- und Integralanteile). Im Modus „konstante Höhe“ hingegen erfolgt keine Abstands-Regelung. Die Sonde wird in gleichbleibender Höhe über die Probenoberfläche geführt und die Regelabweichung (variierender Tunnelstrom) aufgezeichnet. Aufgrund der ausbleibenden Abstands-Regelung ist ein schnelleres Abbilden möglich, allerdings eignet sich dieser Modus nur für atomar flache Proben. Der ungeregelte Betrieb erfordert darüber hinaus ein besonders driftstabiles Instrument, da vertikale Drift rasch zu mechanischem Kontakt zwischen Sonde und Probe und damit zur Beschädigung führen kann. Bei einer rastertunnelmikroskopischen Messung werden gewöhnlich sämtliche Parameter (Tunnelstrom, Tunnelspannung, Proportional- und Integralanteil der Regelung) fortwährend angepasst, bis eine bestmögliche Abbildung resultiert. Dadurch kann es praktisch auch zu einem fließenden Übergang zwischen beiden Betriebsarten kommen. Daher sind die beiden Betriebsmodi nicht als statisch zu betrachten, sondern vielmehr abhängig von der Wahl der Regelparameter.

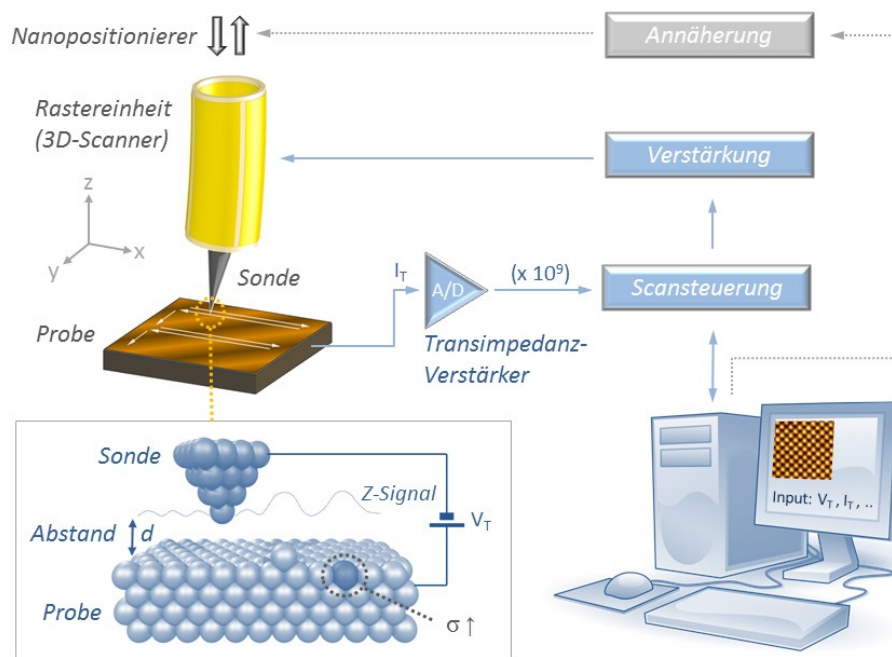


Abb. 2-7: Prinzip der Raster-Tunnel-Mikroskopie. Sonde und Probe werden elektrisch kontaktiert und (hier mittels Nanopositionierer) in „Tunnelkontakt“ gebracht. Der verstärkte Tunnelstrom I_T dient als Regelsignal für den Sonde-Probe-Abstand. Zum Abbilden wird die Sonde mit Hilfe der Rastereinheit (Röhrenpiezo) zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Für jeden Bildpunkt werden dabei Informationen aufgezeichnet, deren Darstellung in Realzeit erfolgt. Elektronische Effekte (z.B. höhere Leitfähigkeit einzelner Oberflächenatome; grau gepunkteter Kreis, siehe Einlass) können die Abbildung maßgeblich beeinflussen.

Die graphische Darstellung erfolgt simultan zum Abbildungsprozess. Für jeden Bildpunkt werden zwei Informationen aufgezeichnet: die Regelabweichung, ermittelt aus vorgegebenem und detektiertem Tunnelstrom, und das Regelsignal für die vertikale Position der Sonde (Sonden-Höhe z). Welche der Darstellungen sich besser zu Interpretation der rastertunnelmikroskopischen Messungen eignet, ist hauptsächlich von der Betriebsart (bzw. den gewählten I/P-Parameter) abhängig: Im Modus „konstanter Strom“ ist üblicherweise das Regelsignal das primär bildgebende Signal, während im Modus „konstante Höhe“ die Regelabweichung (Verlauf des Tunnelstroms) verwendet wird.

Eine STM-Abbildung beinhaltet neben den topographischen auch elektronische Informationen. Vielmehr werden letztendlich nur elektronische Zustände (d.h. die elektronische Zustandsdichten) abgebildet. Daher kann die abgebildete Topographie durch elektronische Effekte maßgeblich beeinflusst werden.^[32] Beispielsweise können Oberflächenatome, die im Vergleich zu umliegenden Atomen eine höhere elektronische Zustandsdichte aufweisen (**siehe Einlass in Abb. 2-7**), in einer STM-Topographie höherliegend erscheinen.

2.4.2.3 Raster-Tunnel-Spektroskopie

Raster-Tunnel-Spektroskopie (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy; STS) ermöglicht, komplementär zur rastertunnelmikroskopischen Abbildung, die Analyse der elektronischen Struktur einer Oberfläche. Möglich ist dies aufgrund der starken Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lokalen Zustandsdichte (bzw. der Proportionalität zwischen beiden).

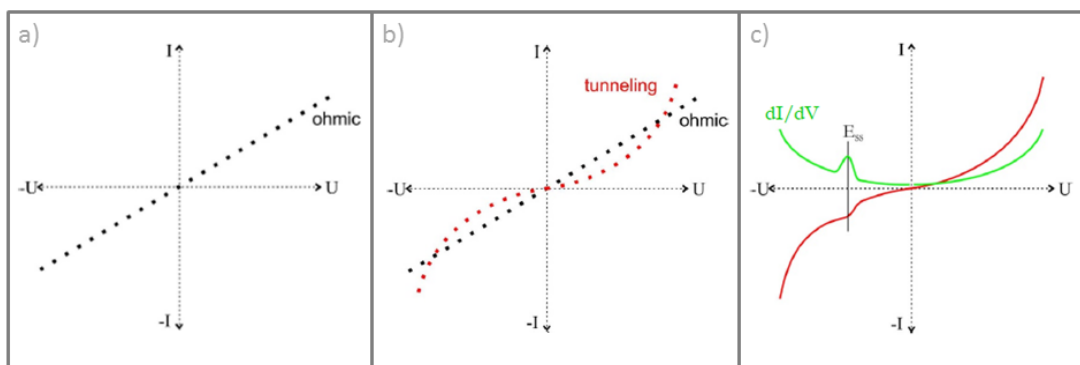


Abb. 2-8: Darstellung der Strom-Spannungskennlinie bei STS. a) I/U -Kennlinie eines metallischen (ohmschen) Kontakts. b) Gegenüberstellung des linearen Verlaufs der I/U -Kennlinie des ohmschen Kontakts (schwarz) und dem nichtlinearen Verlauf bei Tunnelkontakt (rot). c) I/U -Kennlinie (rot) bei Spektroskopie mit elektronischer Signatur der Oberfläche. Die erste Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung (grüne Kennlinie) weist eine erhöhte lokale Zustandsdichte auf. Dies entspricht beispielsweise einem Energieniveau E_{ss} der Oberfläche. (Bilder entnommen aus^[37])

Zur Durchführung von STS wird die STM-Sonde an einem beliebigen Bildpunkt (x, y) und bei konstantem Sonde-Probe-Abstand z (Regelkreis unterbrochen) „verankert“. Anschließend wird die Tunnelspannung (U_T) mit Hilfe einer Modulationstechnik im Größenbereich einiger Millivolt variiert und die dI/dU -Kennlinie direkt aufgezeichnet. Alternativ ist es möglich, die Tunnelspannung ohne Modulation zu variieren (üblicherweise $-1\text{ V} \dots +1\text{ V}$) und die dabei aufgezeichnete $I(U)$ -

Kennlinie nach der Tunnelspannung abzuleiten (**grüne Linie, Abb. 2-8, c**). Anhand signifikanter Merkmale in der Ableitung können dadurch lokale Zustandsdichten einer Oberfläche bzw. eines oberflächenadsorbierten Moleküls (an der Fermikante) bestimmt, und daraus weiterführende Informationen, z.B. über die Art und Lage von Orbitalen, gewonnen werden.

Da sich sowohl das Auflösungsvermögen (bzw. die energetische Auflösung) als auch die Positionstabilität der STM-Sonde mit zunehmender Temperatur verschlechtern, wird Raster-Tunnel-Spektroskopie üblicherweise bei tiefen Temperaturen angewandt. Dennoch ist es möglich – kurze Messintervalle und ein driftstabiles STM vorausgesetzt – STS auch bei Raumtemperatur durchzuführen und dadurch komplementäre Informationen zu erhalten. Beispielsweise konnte so bereits eine leichte Deformierung oberflächenadsorbierter Moleküle nachgewiesen werden,^[38] die aus rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen nicht direkt hervorging.

2.4.3 Raster-Kraft-Mikroskopie

2.4.3.1 Konventionelle Raster-Kraft-Mikroskopie

Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy; AFM) basiert auf wechselwirkenden Kräften zwischen Sonde und Probe. Daher können mit einem AFM (im Gegensatz zu einem auf quantenmechanischem Tunnelstrom basierenden STM) auch elektrisch nicht-leitende Proben abgebildet werden. Die Kraftwechselwirkung (**dargestellt in Abb. 2-9**) beinhaltet kurz- und langreichweitige Anteile sowie repulsive und attraktive Kräfte. Entsprechend komplex ist die Kraft-Abstands-Abhängigkeit und dadurch auch die Interpretation von AFM-Abbildungen.^[39]

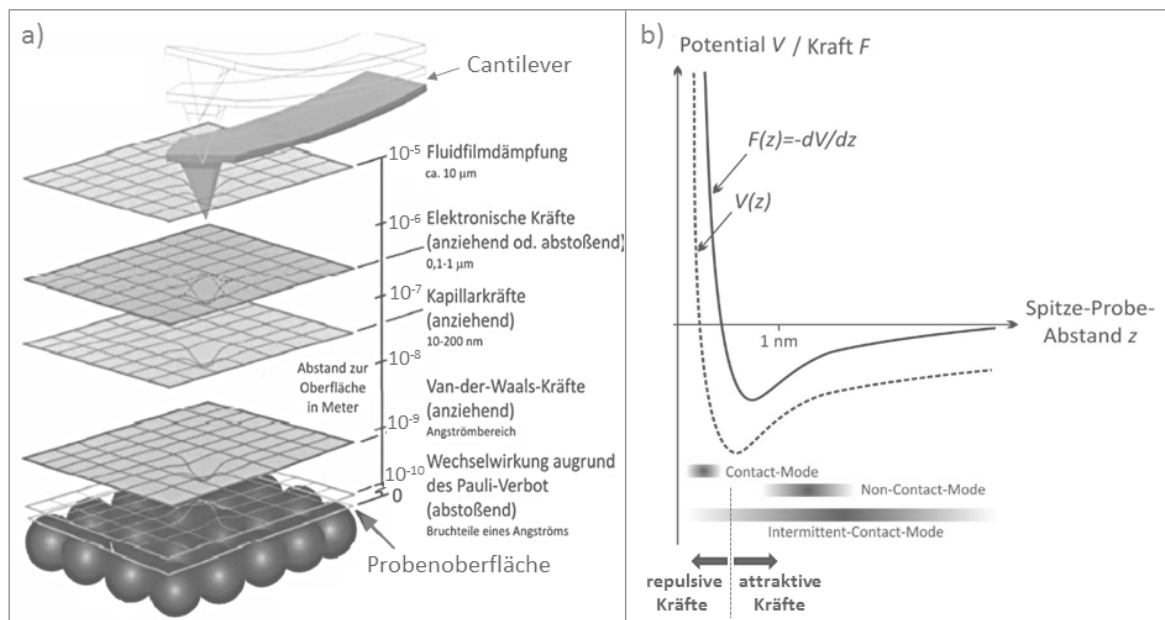


Abb. 2-9: Sonde-Probe-Wechselwirkungen bei der Raster-Kraft-Mikroskopie. a) Arten und Reichweiten auftretender Kräfte (adaptiert aus^[40]). b) Wechselwirkungs-Potential $V(z)$ und daraus abgeleitete Kraft $F(z)$ in Abhängigkeit des Sonde-Probe-Abstands. Dargestellt sind auch die unterschiedlichen Betriebsmodi der konventionellen AFM mittels Cantilever.

Der aus repulsiven und attraktiven Anteilen resultierende Potentialverlauf $V(z)$ kann mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials angenähert werden:

$$V(z) = \underbrace{-\left(\frac{A}{z^6}\right)}_{\text{attraktiv}} + \underbrace{\left(\frac{B}{z^{12}}\right)}_{\text{repulsiv}} \quad (2-14)$$

Dabei repräsentieren A und B konstante Parameter und z den variierenden Abstand zwischen Sonde und Probe. Aus dem Wechselwirkungs-Potential lässt sich die resultierende Kraft $F(z)$ ableiten:

$$F(z) = -\frac{\partial V(z)}{\partial z} \quad (2-15)$$

Im Potentialminimum $V(z_{min})$ heben sich die attraktiven und repulsiven Kräfte auf, so dass theoretisch keine resultierenden Kräfte auf die Sonde wirken. Der Kraftgradient $k_{sp}(z)$ gibt die Änderung der Kraft in Abhängigkeit des Sonde-Probe-Abstandes wieder:

$$k_{sp}(z) = \frac{\partial F(z)}{\partial z} = -\frac{\partial^2 V(z)}{\partial z^2} \quad (2-16)$$

Bei konventioneller Raster-Kraft-Mikroskopie wird ein Cantilever – ein mikroskopisch kleiner Federbalken mit feiner Spitze – als Messsonde verwendet. Die Verbiegung des Cantilevers infolge der Wechselwirkung mit der Probe wird anhand eines Lichtzeigers (Laser und Photodiode)^[41] oder interferometrisch über eine dünne Glasfaser erfasst.^[42] Beiden Techniken inhärent ist der kaum vermeidbare Wärmeeintrag durch Streulicht und die dadurch bedingte thermische Drift.^[43]

Das Abbilden, d.h. das Abrastern der Probe, kann statisch oder dynamisch erfolgen. Im statischen Betrieb („Contact-Mode“, **siehe Abb. 2-9, b**) wird die nominelle Auslenkung des Federbalkens detektiert. Bei dynamischer AFM („Intermittent Contact“ und „Non Contact“) wird der Cantilever zur Oszillation angeregt und die Änderung der Schwingung (infolge der Interaktion mit der Probenoberfläche) gemessen.^[39]

2.4.3.2 Quarz-Stimmgabel basierte NC-AFM

Berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: **Non Contact AFM**; NC-AFM) eignet sich vor allem zur Abbildung sensitiver Proben. Bei frequenzmodulierter (FM) Regelung und Anwendung im UHV kann sogar atomare Auflösung erzielt werden.^[44] Erforderlich dafür ist ein Cantilever mit hoher Güte, d.h. einem hohen Q-Faktor.

Eine große Innovation für die NC-AFM stellt die Verwendung einer piezoelektrischen Quarz-Stimmgabel (auch als qplus-Sensor bezeichnet) anstelle des Cantilevers dar. Quarz-Stimmgabeln werden bereits für verschiedenste SPM-Verfahren eingesetzt.^[45-47] Bei NC-AFM wird die (mit einer feinen Spitze funktionalisierte) piezoelektrische Stimmgabel nahe ihrer Resonanzfrequenz (ca. 32,8 kHz) angeregt, in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt und die (durch Spitze-Probe-Wechselwirkungen bedingte) Änderung der Eigenfrequenz detektiert. Aufgrund der hohen Güte lassen sich sehr kleine Schwingungsamplituden realisieren, wodurch ein berührungsloses Abbilden in kurzer Distanz zur Probe, einhergehend mit einer sehr hohen Auflösung, möglich

ist. Ein weiterer, großer Vorteil ist die rein elektrische Signalerfassung. Da (im Gegensatz zur Signaldetektion konventioneller AFM) kein Laser benötigt wird, lässt sich diese Technik auf kleinstem Raum anwenden und eignet sich darüber hinaus auch zum Abbilden photosensitiver bzw. halbleitender Proben.

Das Funktionsprinzip ist in **Abb. 2-10** dargestellt. Eine handelsübliche Quarz-Stimmgabel wird entkapselt und einer der beiden Zinken mit einer feinen Spitze (geätzter Wolframdraht) versehen. Die Anordnung erfolgt so, dass die Spitze bei Anregung der Quarz-Stimmgabel orthogonal zur Probenoberfläche oszilliert. Die Anregung kann mechanisch (mittels Dither-Piezo) oder elektrisch über einen digitalen Signalgeber erfolgen. Bei letzterer agiert die Stimmgabel zugleich als Aktor und Sensor. Die Regelung des Spitze-Probe-Abstandes erfolgt mittels einer Phasenregelschleife (engl.: Phase Locked Loop; PLL). Als Referenz wird vor dem Abbilden eine Resonanzkurve der frei schwingenden Quarz-Stimmgabel aufgezeichnet. Die Eigenfrequenz ist abhängig von der Masse m und der Federkonstanten k (vgl. **Kap. 2.5.2**). Treten Spitze und Probe in Wechselwirkung, so hat der zusätzlich wirkende Kraftgradient, aufgeführt in **Gleichung (2-16)**, den gleichen Effekt wie eine Änderung der Federkonstanten.^[48] Dadurch verändert sich die Resonanzfrequenz und entsprechend auch die Phase (**siehe Abb. 2-10, c+d**). Da die Phase zwischen Anregung und Oszillation bei Resonanz sehr steil verläuft, lässt sich die Frequenzverschiebung Δf sehr genau bestimmen. Mit Hilfe der PLL wird aus der detektierten Frequenzverschiebung ein Regelsignal für den Spitze-Probe-Abstand generiert, welches (wie auch die Regelabweichung) zur Darstellung der Topographie dient.

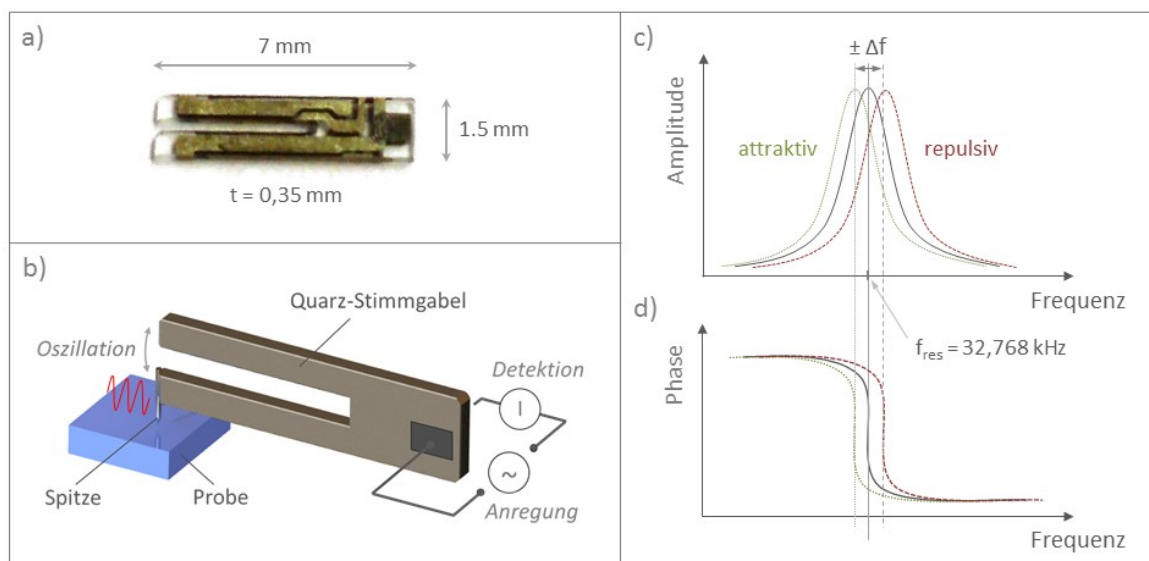


Abb. 2-10: NC-AFM mittels piezoelektrischer Quarz-Stimmgabel. a) Handelsübliche (entkapselte) Quarz-Stimmgabel. b) Abbildungsprinzip: Die Stimmgabel wird mit einer Spitze funktionalisiert und nahe ihrer Resonanzfrequenz (f_{res}) angeregt. Aufgrund der Wechselwirkungen von Spitze und Probe resultiert eine messbare Änderung der Resonanzfrequenz. Rechte Bildhälfte: Amplitude (c) und Phase (d) der freien Schwingung (grau) als Funktion der Anregungsfrequenz mit Darstellung der Frequenzverschiebung Δf infolge wechselwirkender Kräfte (grün: attraktiv, rot: repulsiv).

2.5 Schwingungsisololation und Dämpfung

2.5.1 Mechanische Schwingungen

Mechanische Schwingungen (Vibrationen) an einem Raster-Tunnel-Mikroskop können zu einer unkontrollierten Änderung des Sonde-Probe-Abstands führen und so den STM-Abbildungsprozess signifikant beeinträchtigen. Vibrationen können durch externe Anregung, aber auch durch Eigenanregung entstehen. Eine hohe mechanische Stabilität des Instruments und eine effektive Schwingungsisololation sind daher unabdingbar für störungsfreie, qualitativ hochwertige STM-Abbildungen.

Die Bandbreite externer Störfrequenzen erstreckt sich von 0,5 Hz (Trittschall) bis hin zu 10 kHz (akustischer Schall). Ein Großteil der auftretenden Vibrationen (Gebäudeschwingungen, Straßenverkehr, Vakuumpumpen, Transformatoren, Klimaanlage, Aufzüge, etc.) konzentriert sich jedoch auf einen Frequenzbereich von ca. 5 Hz - 100 Hz.^[49] Da die Schwingungsamplitude in einem Gebäude mit zunehmendem Abstand zum Fundament ansteigt, empfiehlt sich für ein STM als geeigneter Aufstellort eine untere Gebäudeebene (ideal: Keller).^[50] Akustischer Schall kann durch Aufsetzen einer (innengepolsterten) Haube gedämpft werden. Eine passable Isolation gegen Bodenschwingungen lässt sich beispielsweise durch die Aufhängung einer Granitplatte mittels elastischer Bänder bewerkstelligen. Kostspieliger, jedoch wirkungsvoller ist die Verwendung eines schwingungsgedämpften optischen Tisches. Eine zusätzliche Schwingungsentkopplung, beispielsweise ein elastomer-gedämpfter Metallplattenstapel oder eine wirbelstromgedämpfte Federaufhängung des STM,^[51] ist von Vorteil, da sich mit einer mehrstufigen Dämpfung (aufgrund der Gesamt-Übertragungsfunktion $T = T_1 \times T_2$) eine wesentlich bessere Schwingungsisololation erzielen lässt.^[52]

Die Eigenfrequenz eines Raster-Tunnel-Mikroskops, welche für Aufbauten mit Röhrenpiezo typischer Weise im Bereich von 0,5 kHz - 10 kHz liegt,^[52] ist von entscheidender Bedeutung und kann sich limitierend auf dessen Regelung auswirken. Von Vorteil ist eine möglichst biegesteife Konstruktion mit einer hohen Resonanzfrequenz. Das System der Schwingungsisololation sollte hingegen eine möglichst niedrige Eigenfrequenz (bzw. ein hohes Frequenzverhältnis η von Erregerfrequenz/Eigenfrequenz, **vgl. Kap. 2.5.3**) aufweisen, damit externe Anregung vermieden wird.^[53] Vielmehr tritt erst dann eine Schwingungsreduzierung (Übertragungsfaktor $V < 1$) ein, wenn die Erregerfrequenz über einem Faktor $\sqrt{2}$ der Eigenfrequenz des Systems liegt.

2.5.2 Feder-Masse-System

Die Schwingungsisololation des *LS-SPM* (**siehe Kap. 3.2.3**) und auch die des *LT-UHV-SPM* (**siehe Kap. 3.3.5**) wird über eine wirbelstromgedämpfte Federaufhängung realisiert. Zur Bestimmung der Eigenfrequenz des (ungedämpften) Feder-Masse-Systems kann das Modell des Harmonischen Oszillators (**siehe Abb. 2-11, a**) betrachtet werden.^[54] Die Eigenkreisfrequenz ω_0 eines frei schwingenden Systems mit der Federkonstanten k und der Masse m beträgt:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-17)$$

Die Eigenfrequenz f_0 ergibt sich durch:

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (2-18)$$

und die Periodendauer T beträgt:

$$T = \frac{1}{f_0} = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (2-19)$$

Bei Parallelschaltung (z.B. Aufhängung an drei Zugfedern) wird die Ersatzfederkonstante k_{ers} verwendet.^[55] Allgemein gilt für n parallel geschaltete Federn mit den Federkonstanten k_1, k_2, \dots, k_n :

$$k_{ers} = k_1 + k_2 + \dots + k_n = \sum k_i \quad (2-20)$$

Die Federkonstante k_x einer zylindrischen Schraubenfeder (mit Kreisquerschnitt, **Abb. 2-11, b**) lässt sich wie folgt abschätzen.^[55]

$$k_x = \frac{G \cdot d^4}{8 \cdot i \cdot D^3} \quad (2-21)$$

Aus den **Gleichungen (2-17) bzw. (2-18)** wird ersichtlich, dass eine geringe Eigenfrequenz durch eine niedrige Federkonstante k und eine große Masse m erzielt werden kann. Da sich beides konstruktions- und geometriebedingt (z.B. durch die begrenzte Länge einer Feder mit i Windungen) nicht beliebig variieren lässt, muss bei der Auslegung des Feder-Masse-Systems ein Kompromiss gefunden werden. Ferner ist darauf zu achten, dass die Federn die anhängende Masse m ohne plastische Verformung tragen können.

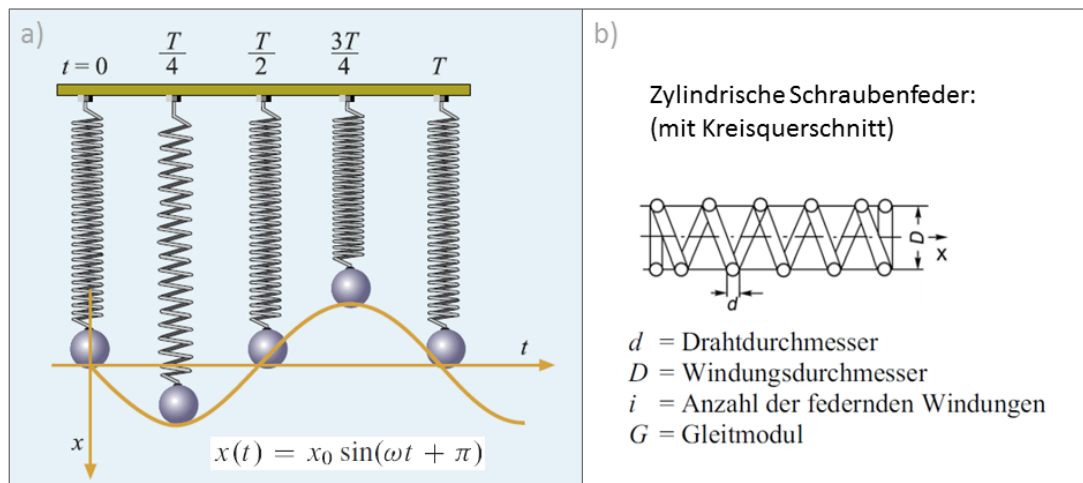


Abb. 2-11: Feder-Masse-System für die Schwingungsisolierung. a) Darstellung des Harmonischen Oszillators mit dem zeitlichen Verlauf der Sinusschwingung.^[54] b) Kenngrößen einer zylindrischen Schraubenfeder.^[55]

2.5.3 Dämpfung

Die Dämpfung (dimensionslose Größe: Dämpfungsgrad ϑ) beschreibt das zeitliche Abklingen (Abklingkonstante δ) einer Schwingungsamplitude und ist ein wichtiger Parameter für die Schwingungsisolierung. Es wird unterschieden zwischen einer schwachen ($\vartheta \ll 1$), starken ($\vartheta < 1$) und sehr starken Dämpfung ($\vartheta > 1$), bei der keine Schwingung mehr stattfindet (Kriechfall). Die Eigenfrequenz ω_D eines gedämpften Feder-Masse-Systems ist (für $\vartheta < 1$) stets kleiner als die des ungedämpften Systems:^[55]

$$\omega_D = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2} = \omega_0 \sqrt{1 - \vartheta^2} \quad \text{mit} \quad \vartheta = \frac{\delta}{\omega_0} \quad (2-22)$$

Entscheidend für eine mechanische Schwingungsisolierung ist das Frequenzverhältnis η von Erregerfrequenz f_{err} zur Eigenfrequenz f_0 . Die Übertragungsfunktion V_T bei externer Anregung (harmonische Fußpunkterregung) des Feder-Masse-Systems lautet:

$$V_T = \frac{\sqrt{1 + (2\vartheta\eta)^2}}{\sqrt{(1 - \eta^2)^2 + (2\vartheta\eta)^2}} \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{f_{err}}{f_0} \quad (2-23)$$

und ist in **Abb. 2-12** für unterschiedliche Dämpfungsgrade aufgetragen. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass eine isolierende Wirkung erst ab einem Frequenzverhältnis $\eta = \sqrt{2}$ erzielt wird.^[53] Ferner tritt unterhalb dieses Wertes sogar eine Verstärkung ein, die umso größer wird je geringer die Dämpfung ist. Für eine gute Schwingungsisolierung sollte das System daher tief abgestimmt sein (kleine Federkonstanten, hohe Massen) und über eine ausreichende Dämpfung verfügen. Eine exzellente Dämpfung lässt sich beispielsweise durch die Relativbewegung eines elektrischen Leiters (z.B. einer Kupferplatte) in definiertem Abstand zu einem Permanentmagneten realisieren. Dieser als „Wirbelstromdämpfung“ bezeichnete Effekt beruht auf der Wechselwirkung zwischen induzierten („Lenz’sche Regel“) und permanenten Magnetfeldern und lässt sich über den Abstand und die Stärke des Magneten sehr fein abstimmen.

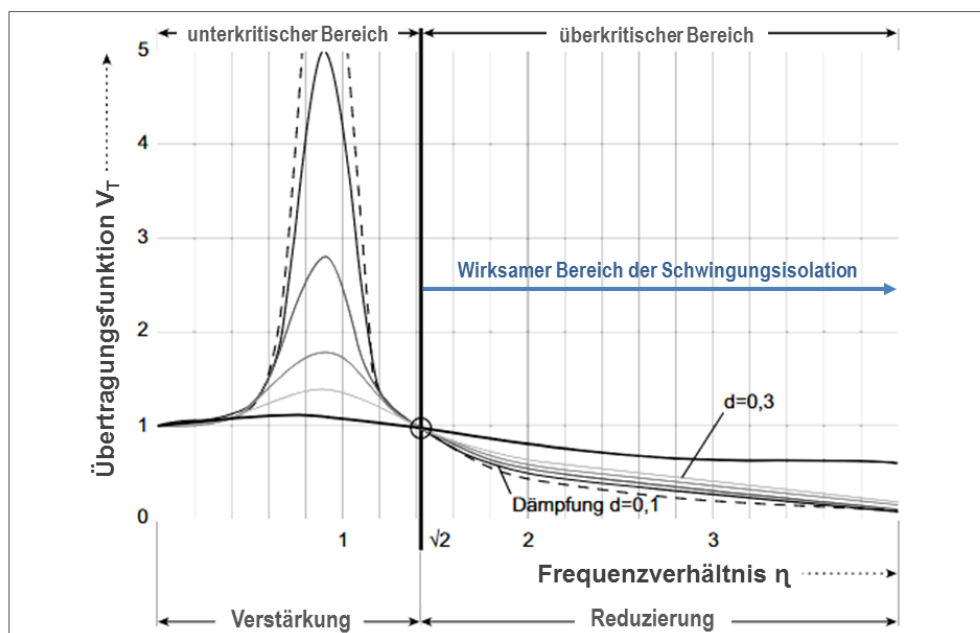


Abb. 2-12: Übertragungsfunktion V_T über Frequenzverhältnis η . (Adaptiert von^[53])

2.6 Molekulare Selbst-Assemblierung

2.6.1 Selbstassemblierte Nanostrukturen auf Oberflächen

Der Begriff „Selbst-Assemblierung“ beschreibt die spontane und autonome Ausformung von Strukturen ohne äußere Einflüsse.^[56,57] „Bausteine“ zur Strukturbildung können Atome, Moleküle oder Nanopartikel sein. Im Gegensatz zur Selbst-Organisation, bei der die Strukturbildung durch Energiezufuhr stattfindet, basiert Selbst-Assemblierung maßgeblich auf thermodynamischen Gleichgewichtsprozessen. Das Prinzip der Selbst-Assemblierung findet sich in vielen chemischen Systemen wieder (z.B. beim Kristallwachstum)^[58] und kann auch zur gezielten Herstellung von Nanostrukturen verwendet werden.

Von besonders großem Interesse ist molekulare Selbst-Assemblierung, da Moleküle ein hohes Maß an Variabilität bieten. Bei dieser Technik werden vorgefertigte Moleküle (sog. „molekulare Bausteine“) auf ein kristallines Substrat mit atomar flacher Oberflächenstruktur aufgetragen. Basierend auf thermodynamischen Gleichgewichtsprozessen und gesteuert durch intermolekulare Wechselwirkungen (sowie Interaktionen mit der Substratoberfläche) ordnen sich die Moleküle selbstständig zu einer Struktur an. Mit Hilfe der molekularen Selbst-Assemblierung lassen sich ausgedehnte (supramolekulare), zweidimensionale Nanostrukturen herstellen.^[59,60] Selbstassemblierte Monolagen sind ein vielversprechender Ansatz zur Entwicklung neuartiger Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften.^[8]

Durch das strategische (chemische) Design molekularer Bausteine können sowohl Gitterparameter als auch Eigenschaften der resultierenden selbstassemblierten Struktur beeinflusst werden. Dadurch sind zweidimensionale Netzwerke von dicht gepackten bis hin zu porösen Strukturen realisierbar.^[9] So ist es beispielsweise durch Selbst-Assemblierung von Tricarbonsäuren auf Graphit (HOPG, *siehe Kap. 2.6.5*) bereits gelungen, zweidimensionale Netzwerke mit definierter Porengröße herzustellen (*vgl. Abb. 2-13*).^[10] Denkbare, zukünftige Anwendungsmöglichkeiten von nanoporösen, zweidimensionalen Netzwerk-Strukturen sind Templat-Systeme für die definierte Strukturierung von Nanopartikeln oder auch elektronische Schaltkreise auf molekularer Ebene.^[12]

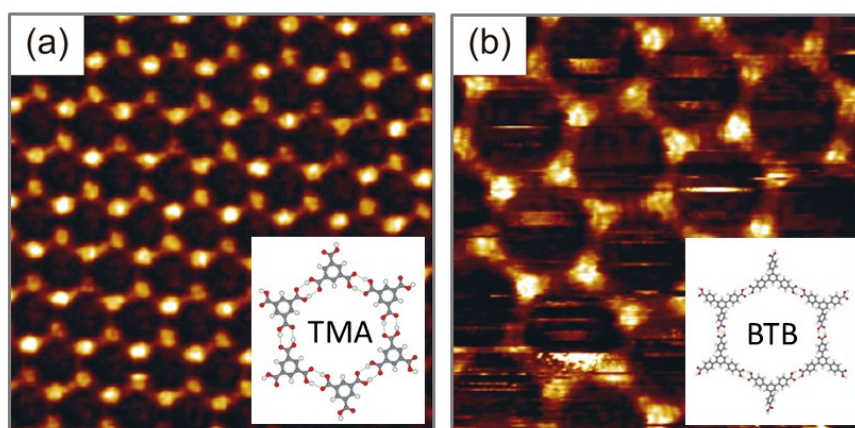


Abb. 2-13: Zweidimensionale nanoporöse Netzwerke. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von auf Graphit (HOPG) adsorbierten Tricarbonsäuren (a: TMA, b: BTB) zeigen selbstassemblierte Netzwerk-Strukturen unterschiedlicher Porosität (Bildgröße: 15 nm × 15 nm. Einlässe: dazugehörige Strukturmodelle. Graphik adaptiert aus ^[10]).

2.6.2 Mechanismen molekularer Selbst-Assemblierung

2.6.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt vor, wenn sich ein System im thermischen, mechanischen und chemischen Gleichgewicht befindet. Bei konstanter Temperatur (isotherm) und konstantem Druck (isobar) wird ein chemisches Gleichgewicht durch Minimierung der freien Energie ΔG (Gibbs-Energie) erreicht. Die Änderung der freien Energie kann mit einem alternativen Ausdruck der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2-24)$$

Dabei steht ΔH für die Änderung der Enthalpie und ΔS für die Änderung der Entropie des Systems. Abhängig von der Änderung der freien Energie ΔG ergeben sich für die Strukturbildung drei unterschiedliche Reaktionsverläufe:

- $\Delta G < 0$: exergone Reaktion, die spontan und ohne externe Energiezufuhr stattfindet
- $\Delta G = 0$: Gleichgewichtszustand, keine Reaktion
- $\Delta G > 0$: endergone Reaktion, deren Ablauf eine Energiezufuhr erfordert.

Für den gesamten Prozess der Selbst-Assemblierung hin zu einer stabilen Netzwerk-Struktur muss die Änderung der freien Energie daher negativ sein ($\Delta G < 0$). Aufgrund von Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen wird die Enthalpie des Systems bei der Selbst-Assemblierung reduziert, d.h. $\Delta H < 0$. Durch die Einschränkung der Freiheitsgrade der Moleküle erhöht sich jedoch auch der Ordnungsgrad, einhergehend mit einer Abnahme der inneren Entropie ($\Delta S < 0$). Damit die freie Energie ΔG weiterhin negativ bleibt, muss ΔH daher weiter verringert werden und den Term $T \cdot \Delta S$ betragsmäßig übersteigen:

$$|\Delta H| > T \cdot \Delta S \quad , \quad (2-25)$$

Bei Systemen (Strukturen) mit schwachen oder mäßigen Bindungen reicht die Verringerung der Enthalpie möglicherweise nicht aus, um den Entropie-Term zu überwinden. In diesem Fall wird die Selbst-Assemblierung thermodynamisch instabil und kann nicht spontan erfolgen.^[61]

2.6.2.2 Kinetische Effekte

In einigen Fällen bilden sich selbstassemblierende Strukturen unter kinetischer und nicht unter thermodynamischer Kontrolle.^[61] Obwohl die Änderung der freien Energie in diesen Fällen negativ ist, befindet sich das System nur in einem relativen und nicht absoluten Minimum von ΔG . Der Übergang in die thermodynamisch günstigere Struktur ist in diesen Fällen kinetisch behindert. Diese Situation ist wahrscheinlicher für große Moleküle mit vielen intermolekularen Kontakten und insbesondere, wenn flexiblere Bausteine beteiligt sind. Kinetische Kontrolle tritt auch dann auf, wenn intermolekulare Bindungen relativ stark und wenig reversibel sind (z.B. beim Einbau kinetisch inerter Metall-Ionen in supramolekulare Strukturen).^[62] Bei der Selbst-Assemblierung

wird der „Wettbewerb“ zwischen kinetischer und thermodynamischer Kontrolle maßgeblich durch die Systemtemperatur beeinflusst. Beispielsweise kann eine Temperaturerhöhung den Übergang von einer metastabilen hin zu einer thermodynamisch stabileren Phase aktivieren, der bei Raumtemperatur kinetisch behindert ist.^[8] Andererseits können thermisch aktivierte Prozesse, wie Diffusion und Rotation von Molekülen, durch Kühlung auf niedrigere Systemtemperaturen unterdrückt werden.

2.6.2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen

Molekulare Selbst-Assemblierung wird maßgeblich durch intermolekulare Wechselwirkungen gesteuert. Intermolekulare Wechselwirkungen lassen sich prinzipiell in kurz- und langreichweitige Wechselwirkungen unterteilen.^[63] Kurzreichweitige Wechselwirkungen, zu denen die kovalente Bindung zählt, besitzen eine hohe Bindungsstärke und können die zuvor selbstassemblierten Netzwerkstrukturen dauerhaft stabilisieren. Der Prozess der Selbst-Assemblierung selbst erfordert jedoch ein hohes Maß an Reversibilität, damit eine permanente Neuordnung der Moleküle erfolgen kann, bis das System das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Dazu bedarf es langreichweitiger, nicht-kovalenter Wechselwirkungen, wie beispielsweise der Van-der-Waals-Wechselwirkung oder der Wasserstoffbrücken-Bindung. Nachfolgend werden die wichtigsten intermolekularen Wechselwirkungen kurz erläutert. Eine Übersicht über die Bindungsenergien der (bei molekularer Selbst-Assemblierung) auftretenden Wechselwirkungen ist in **Abb. 2-14** gegeben.

Die **Van-der-Waals-Wechselwirkung** ist die Wechselwirkung mit der geringsten Bindungsstärke und der höchsten Reversibilität. Van-der-Waals-Kräfte lassen sich in drei Bestandteile aufgliedern: die Keesom-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen, die Debye-Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol (polarisierbares Molekül) und die London'sche Dispersions-Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen, die oft auch als Van-der-Waals-Kraft im engeren Sinne bezeichnet wird.^[64] Letzterer ist ungerichtet (nicht-direktional) und basiert auf Fluktuationen in der Ladungsverteilung neutraler Moleküle. Die so entstehenden Dipole können wiederum Dipole in benachbarten Molekülen induzieren. Die auftretenden Dispersionskräfte sind proportional zur Polarisierbarkeit der Moleküle.

Wasserstoffbrücken-Bindungen (kurz: Wasserstoffbrücke oder H-Brücke) sind komplexe Wechselwirkungen^[65] und basieren auf der Ausbildung starker Dipole.^[66] Wasserstoffbrücken entstehen, wenn ein kovalent gebundenes Wasserstoffatom (R_1-X-H) mit einem Atom Y einer Atomgruppierung $Y-R_2$ wechselwirkt. Voraussetzung dafür ist die polare Bindung von Wasserstoff bzw. eine hohe Elektronegativität von X.^[67] Ist Y ebenfalls stark elektronegativ (d.h. „elektronenreich“), so wird die Wechselwirkung verstärkt. Atome mit hoher Elektronegativität sind beispielsweise Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Fluor (F). Die Darstellung der H-Brücke erfolgt gewöhnlich als gepunktete Linie ($R_1-X-H\cdots Y-R_2$).

Bei der supramolekularen Selbst-Assemblierung von Tricarbonsäuren (TMA, BTB) an der Fest-Flüssig-Grenzfläche (**vgl. Kap. 4.1**) sind H-Brücken die dominierenden Wechselwirkungen. Die Stabilisierung der selbstassemblierten nanoporösen Netzwerk-Strukturen erfolgt dabei über doppelte H-Brücken zwischen den Carboxylgruppen ($C=O\cdots H-O-C$ und $C-O-H\cdots O=C$).

Halogen-Bindungen (oder Halogen-Brücken) sind nicht-kovalente Wechselwirkungen mit hoher Direktionalität und basieren, ähnlich wie die Wasserstoffbrücken-Bindung, auf der Ausbildung von Dipolen.^[68] Diese entstehen durch die nicht – sphärisch symmetrische Ladungsverteilung eines kovalent gebundenen Halogens, wodurch eine positive Teilladung an der Spitze (Sigma-Loch) und eine negative Teilladung am Äquator des Halogens resultiert. Aufgrund des nicht – sphärisch symmetrischen elektrostatischen Potentials können kovalent gebundene Halogene als Donator und als Akzeptor dienen, wodurch Halogen-Halogen-Wechselwirkungen in der Formation $R_1-X\cdots X-R_2$ (X = Halogen) möglich sind. Für die molekulare Selbst-Assemblierung bieten Halogen-Halogen-Bindungen aufgrund ihrer Direktionalität und Selektivität eine gute Alternative zur H-Brücke. Halogen-Halogen-Wechselwirkungen weisen typische Bindungsenergien von 33 kJ/mol auf.^[69]

Kovalente Bindungen sind die stärksten auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen. Sie sind gerichtete (direktionale) Bindungen und bestimmen dadurch auch die geometrische Struktur einer Verbindung. Kovalente Bindungen weisen Bindungsenergien von 150 kJ/mol bis 870 kJ/mol mit Bindungslängen von 0,07 nm – 0,2 nm auf.^[70] Die Molekülorbitaltheorie beschreibt die kovalente Bindung anhand der Überlappung von Atomorbitalen (= Lösungen der Schrödinger-Gleichung) hin zu einem Molekülorbital (MO). Die Überlagerung der Wellenfunktionen kann dabei konstruktiv oder destruktiv sein, was zu bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitalen führt.^[71] Die Stärke kovalenter Bindungen hängt maßgeblich von der Überlappung der Atomorbitale ab. Es wird unterschieden zwischen σ -Bindungen (Überlapp zweier s-Orbitale) und vergleichsweise schwächeren π -Bindungen (seitlicher Überlappung von p-Orbitalen).^[72]

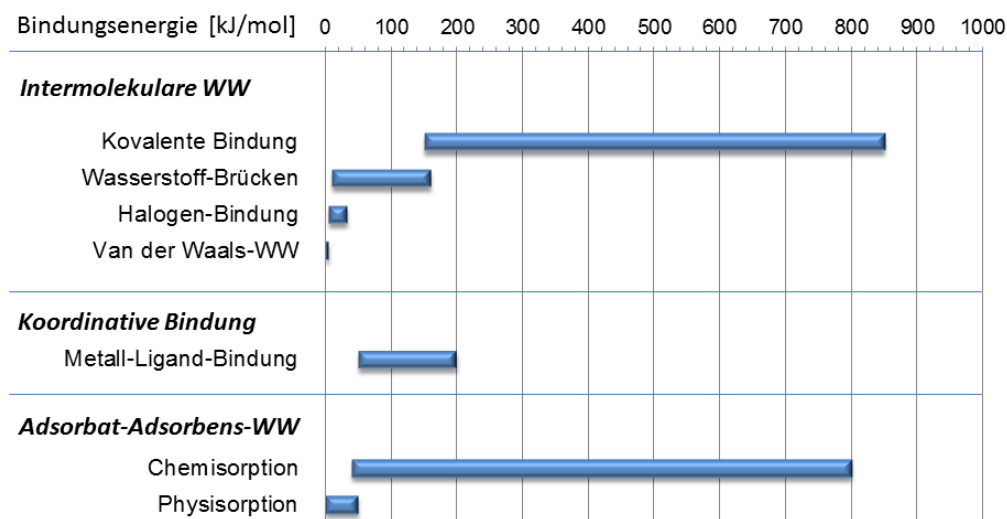


Abb. 2-14: Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkungen. Für den Prozess der molekularen Selbst-Assemblierung sind schwache Wechselwirkungen (WW) erforderlich, während starke WW dazu dienen, selbstassemblierte Netzwerk-Strukturen dauerhaft zu stabilisieren. (Graphik basiert auf Daten unterschiedlichster Quellen.)

2.6.2.4 Metall-Koordinations-Bindung

Metall-Koordinations-Bindungen spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung stabiler molekularer Nanostrukturen.^[73] Sie basieren auf Interaktionen zwischen Metallatomen und Liganden (Atome oder Moleküle, die am zentralen Atom angelagert sind), bei denen der Ligand (Donator) über eine koordinative Bindung an ein Metall-Ion (Akzeptor) gebunden wird. Die koordinative Bindung setzt sich aus kovalenten und ionischen Bindungsanteilen zusammen.^[66] Die Bindungsstärke von Metall-Koordinations-Bindungen liegt zwischen 50 kJ/mol und 200 kJ/mol.^[8]

Metall-Koordinations-Bindungen können dazu dienen, selbstassemblierte Netzwerkstrukturen auf der Substratoberfläche zu stabilisieren. Die dazu benötigten Metall-Ad-Atome können vom Substrat stammen (z.B. abgelöst aus Stufenkanten) oder zusätzlich auf die Substratoberfläche abgeschieden werden.^[74] Bei letzterem muss das Substrat nicht zwingend ein Metall sein, was anhand Kobalt-stabilsierter molekularer Anordnungen auf Graphit gezeigt wurde.^[75]

Bildet Kohlenstoff eine Bindung mit Metall-Atomen, so wird dies als „organo-metallische Bindung“ bezeichnet,^[76] deren Charakter als ionisch und kovalent klassifiziert wird.^[77] Die Stärke der Bindung ist abhängig vom Ionisationspotential des Metalls, der Größe des Ions sowie von der Struktur und den Eigenschaften des Liganden.^[78] Der kovalente Charakter steigt mit zunehmendem Unterschied in der Elektronegativität zwischen dem Metall und der organischen Komponente (Kohlenstoff).

Organo-metallische Bindungen spielen eine wichtige Rolle als Reaktionszwischenprodukt bei der oberflächengestützten Ullmann-Kupplung.^[79,80] Dabei kuppeln (durch Dehalogenierung von Vorläufer-Substanzen entstandene) oberflächenstabilisierte Radikale an Ad-Atome des Metallsubstrats (*siehe Kap. 2.6.3*). Abhängig von der Reaktivität einer Substratoberfläche können sowohl ungeordnete (z.B. auf Kupfer) als auch geordnete organo-metallische Strukturen (z.B. auf Silber) entstehen.^[81]

2.6.2.5 Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen (Adsorbat) und der Substratoberfläche (Adsorbens) hat ebenfalls Einfluss auf die Selbst-Assemblierung.^[82] Durch die Adsorption werden die Moleküle in ihren Freiheitsgraden (Translation, Rotation, Eigenschwingung) eingeschränkt.^[83] Darüber hinaus können Substratoberflächen aufgrund der „unterbrochenen Kristallstruktur“ (d.h. ungesättigter Bindungen) besondere Eigenschaften aufweisen, wodurch adsorbierte Moleküle hinsichtlich ihrer Mobilität, Reaktivität und elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden.^[8] Prinzipiell lässt sich die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung in Physisorption und Chemisorption unterscheiden.

Physisorption ist eine schwache Wechselwirkung, bei der Adsorbate durch Dispersionskräfte an das Substrat gebunden werden. Diese Art der Bindung tritt vorwiegend an weniger reaktiven Oberflächen auf und hat nur geringen Einfluss auf die geometrische und elektronische Struktur der Adsorbate. Aufgrund langreichweitiger Van der Waals-Wechselwirkungen ist auch eine Adsorption auf einer bereits bestehenden Adsorbatschicht möglich.

Chemisorption ist eine starke Wechselwirkung, die in ihrer Stärke an kovalente Bindungen heranreicht. Während es bei kovalenten Bindungen zur Ausbildung von bindenden und antibin-

denden Orbitalen kommt, wechselwirken bei der Chemisorption die Orbitale der Adsorbate nicht mit einem einzigen Zustand, sondern einer Vielzahl von Zuständen des Substrats. Vielmehr führt die Hybridisierung der elektronischen Zustände des Substrats mit den Molekülorbitalen der Adsorbate zu einer Chemisorption.^[61] Aufgrund der (im Vergleich zur Physisorption) starken Wechselwirkung können die intermolekularen Bindungen der Adsorbate signifikant beeinflussen werden. Da Chemisorption einen direkten Kontakt zwischen Oberfläche und Adsorbat erfordert, kann diese nur zu einer Belegung der Oberfläche mit einer einzelnen Monolage führen.

2.6.3 Oberflächen-Synthese via Ullmann-Kupplung

Die Synthese selbstassemblierter 2D-Nanostrukturen auf Festkörperoberflächen ist ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet.^[84-88] Kovalent gebundene, organische Netzwerke (engl.: Covalent organic frameworks; COFs) bieten aufgrund ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität entscheidende Vorteile gegenüber selbstassemblierten Strukturen, die nur durch nicht-kovalente Bindungen stabilisiert sind.^[89] Ein Ansatz ist es, durch Selbst-Assemblierung mit hoher Bindungsreversibilität langreichweitig geordnete, defektfreie Strukturen zu erzeugen und diese anschließend via Oberflächen-Polymerisation in kovalente Netzwerke überzuführen.

Eine etablierte Methode zur Oberflächensynthese ist die Ullmann-Kupplung. Bei der Ullmann-Reaktion werden aromatische Halogenide anhand reaktiver Metalle (durch Dissoziation der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen) gekuppelt. Entgegen dem ursprünglichen Verfahren, bei dem die Aufspaltung durch Kupferpulver initiiert wird, kann die Dissoziation der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen auch an reaktiven Substratoberflächen erfolgen.^[90]

Die Oberflächen-Synthese via Ullmann-Kupplung wird beispielsweise bei der Herstellung der in **Kap. 4.2** beschriebenen Polyphenylen-Netzwerke angewandt: Bei Abscheidung des „molekularen Bausteins“ BIB (*siehe Kap. 2.6.4*) auf Silbersubstrat Ag(111) wird eine Abspaltung der Halogene initiiert. Die dehalogenierten Moleküle können sich dann zu einem (über organo-metallische Bindungen oberflächenstabilisierten) Netzwerk anordnen. In einem weiteren Schritt werden die organo-metallischen Bindungen unter Energiezufuhr (Tempern) gelöst, und die so entstehenden Radikale in kovalente Bindungen übergeführt. Dieser Prozess erfordert allerdings eine präzise Temperaturkontrolle, da die zugeführte Energie die Oberflächen-Diffusion aktivieren, und dies zu einer unbeabsichtigten Umstrukturierung des Netzwerkes führen kann.^[61]

2.6.4 Molekulare Bausteine, Gastmoleküle und Lösungsmittel

Zur definierten Herstellung oberflächenadsorbierter Nanostrukturen (**Experimente in Kap. 4**) werden funktionalisierte Moleküle als „molekulare Bausteine“ genutzt. In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht (*vgl. dazu Abb. 2-15*) über die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle und Lösungsmittel gegeben.

Für die Ausformung nanoporöser Netzwerk-Strukturen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche werden Trimesinsäure (engl.: Trimesic Acid; **TMA**) und Benzoltribenzoesäure (engl.: Benzenetribenoic Acid; **BTB**) verwendet (*vgl. Kap. 4.1*). Beide Tricarbonsäuren (drei Carboxygruppen: –COOH) spannen bei Selbst-Assemblierung Netzwerke mit exakt definierter Porengröße auf. Stabilisiert

werden die Netzwerke durch Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen den Carboxygruppen. Coronen (**COR**) zählt zur Gruppe der polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl.: polycyclic aromatic hydrocarbon; PAH). COR wird als molekularer Gast in die Poren der zuvor selbstassemblierten Netzwerke eingelagert. Für das Auftragen der Moleküle auf das Substrat (HOPG) werden gesättigte Fettsäuren (Heptansäure; **7A** bzw. Nonansäure; **9A**) als dielektrisches Lösungsmittel verwendet. Zu beachten ist, dass Lösungsmittel durch thermodynamische und kinetische Effekte auch Einfluss auf die Selbst-Assemblierung nehmen können.^[91]

Bei den UHV-Experimenten erfolgt die Deposition der (als Pulver vorliegenden) Moleküle durch Verdampfen und Abscheiden auf das Substrat. Für die Herstellung der Polyphenylen-Netzwerke (*siehe Kap. 4.2*) wird das aromatische Molekül **BIB** verwendet. Dieser molekulare Baustein besitzt funktionalisierte Gruppen (Halogene), die an einem reaktiven Metallsubstrat abgespalten werden. Das über organo-metallische Bindungen stabilisierte Netzwerk aus dehalogeniertem BIB wird dann durch Energiezufuhr (Tempern) in eine kovalent gebundene Nanostruktur übergeführt.

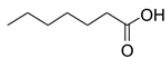
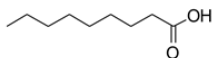

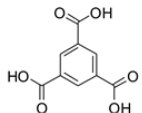
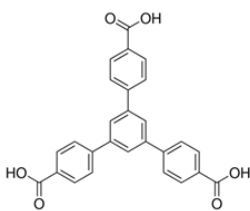
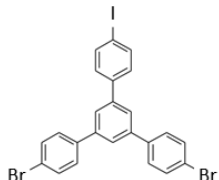
	Struktur	Abk.	Chem. Formel	Bezeichnung
a)		7A	$C_7H_{14}O_2$	Heptansäure CAS-Nr.: 111-14-8
b)		9A	$C_9H_{18}O_2$	Nonansäure CAS-Nr.: 112-05-0
c)		COR	$C_{24}H_{12}$	Coronen CAS-Nr.: 191-07-1
d)		TMA	$C_9H_6O_6$	1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) CAS-Nr.: 554-95-0
e)		BTB	$C_{27}H_{18}O_6$	1,3,5-Benzoltribenzoesäure 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzene CAS-Nr.: 50446-44-1
f)		BIB	$C_{24}H_{15}Br_2I$	1,3-Bis(p-bromphenyl)- 5-(p-iodphenyl)benzol

Abb. 2-15: Molekulare Bausteine, Gastmoleküle und Lösungsmittel. (a+b) Dielektrische Lösungsmittel (Fettsäuren) für die Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. c) Coronen dient als Gast-Molekül zur Einlagerung in selbstassemblierte nanoporöse Netzwerke aus (d) TMA und (e) BTB. f) Vorläufer-Substanz zur Herstellung kovalent gebundener Netzwerk-Strukturen. (Daten aus^[92])

2.6.5 Substrate mit definierter Oberflächenstruktur

2.6.5.1 Hoch orientierter pyrolytischer Graphit – HOPG

Hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) besitzt eine atomar ebene (0001)-Oberfläche. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Präparation (durch das Spalten mittels Klebestreifen) hat sich HOPG als das Standardsubstrat für STM-Experimente etabliert. Wegen seiner definierten Oberflächenstruktur eignet sich HOPG darüber hinaus auch ideal zur Kalibrierung eines STM.

HOPG besitzt eine Schichtstruktur mit Lagen aus Graphen. Graphen ist eine zweidimensionale, hexagonale Anordnung von kovalent gebundenen Kohlenstoffatome mit einem interatomaren Abstand von 1,42 Å. Die versetzt zueinander gestapelten Lagen (ABAB, *siehe Abb. 2-16, a*) sind über schwache Van-der-Waals-Kräfte verbunden und haben einen Abstand von 3,35 Å. Daraus resultieren die Gitterkonstanten $a = b = 2,46$ Å und $c = 6,67$ Å. HOPG verfügt über eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit entlang der Graphen-Lagen. Die Leitfähigkeit zwischen den Schichten ist jedoch vergleichsweise gering.^[93]

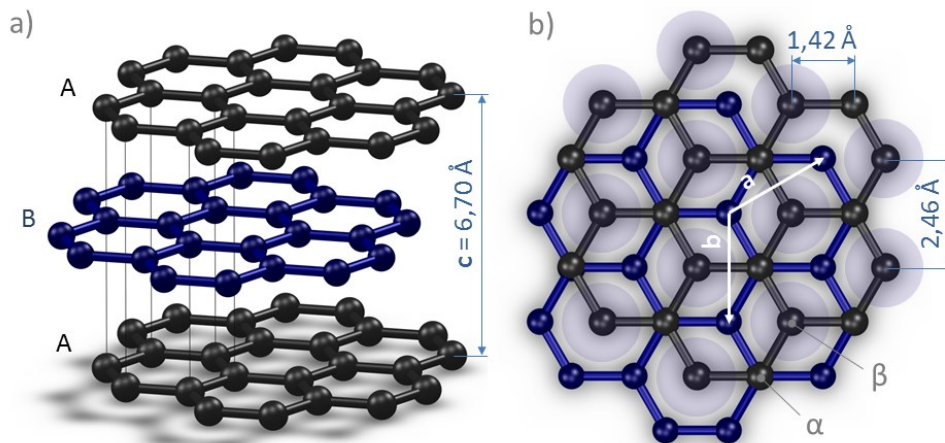


Abb. 2-16: Hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG). a) 3D-Darstellung der Schichtstruktur von HOPG, bestehend aus einzelnen Graphen-Lagen (mit Stapelfolge ABAB). b) Draufsicht: Anordnung der Graphen-Lagen zueinander mit unterschiedlichen Typen von Kohlenstoffatomen: α -Typ mit Überlagerung und β -Typ ohne direkten (unteren) Nachbarn. In einer STM-Abbildung erscheinen die β -Typ-Atome als deutliche Erhebung, wodurch eine Topographie (blau schattiert dargestellt) mit einem „scheinbaren“ interatomaren Abstand von 0,246 nm entsteht. (Graphiken gezeichnet nach^[94])

Bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung der (0001)-Oberfläche ist gewöhnlich nicht die vollständige, hexagonale Struktur zu sehen.^[95] Die besondere Anordnung der Graphen-Lagen zueinander führt zu einer teilweisen Überlagerung der C-Atome mit denen der darunterliegenden Schicht (α -Typ, *siehe Abb. 2-16, b*).^[94] Im Gegensatz zu α -Typ-Atome weisen die Kohlenstoffatome ohne direkte Überlagerung (β -Typ) eine deutlich höhere lokale Zustandsdichte auf und tragen daher auch höhere Tunnelströme.^[96] Dies führt dazu, dass in STM-Aufnahmen üblicherweise nur β -Typ-Atome zu sehen, wodurch sich die abgebildete Struktur von der eigentlich hexagonalen Graphitstruktur stark unterscheidet. Die resultierende Struktur besitzt einen „scheinbar“ größeren interatomaren Abstand, die Gitterkonstante beträgt allerdings auch 2,46 Å. Unter bestimmten Umständen ist es möglich, die exakte Struktur der (0001)-Oberfläche, d.h. α - und β -Typ-Atome,

abzubilden. Voraussetzung dafür sind ein möglichst geringer Abstand zwischen der STM-Spitze und der Probenoberfläche (bzw. geringe Tunnelspannungen) sowie der Betriebsmodus "konstante Höhe" (**vgl. Kap. 2.4.2.2**).^[97]

Gelegentlich treten bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung der (0001)-Oberfläche auch hexagonale Überstrukturen auf. Diese als Moiré-Muster bezeichneten Strukturen werden durch eine Verdrehung der obersten Graphen-Lage zu der darunterliegenden Schicht erklärt.^[98] Durch die Fehlorientierung entsteht demnach eine superperiodische Modulation der lokalen Zustandsdichte, was zu einer hexagonalen Überstruktur (mit einer Periodizität einiger Nanometer) führt. Moiré-Muster können auch bei auf Graphit adsorbierten Molekül-Monolagen auftreten.^[99]

2.6.5.2 Einkristallines Silbersubstrat - Ag(111)

Das verwendete Silbersubstrat Ag(111) ist ein nach dem Czochralski-Verfahren hergestellter Einkristall (Abmessungen: \varnothing 10 mm x 2 mm) mit einer Reinheit von 99,999 %.^[100] Der Silber-Einkristall hat eine kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur (engl.: face centered cubic; fcc,) mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{Ag}} = 4,086 \text{ \AA}$ und ist so geschnitten, dass die Substratoberfläche mit sehr hoher Präzision (Orientierungsgenauigkeit: $< 0,1^\circ$) in paralleler Ausrichtung zur (111)-Ebene steht (**siehe Abb. 2-17**). Diese hexagonal dichtest gepackte Ebene spannt eine Flächeneinheit zelle (**gelbe Raute, Bild c**) mit den Gitterparametern $a_{111} = b_{111} = 2,892 \text{ \AA}$ und dem eingeschlossenen Winkel $\gamma = 120^\circ$ auf.^[101]

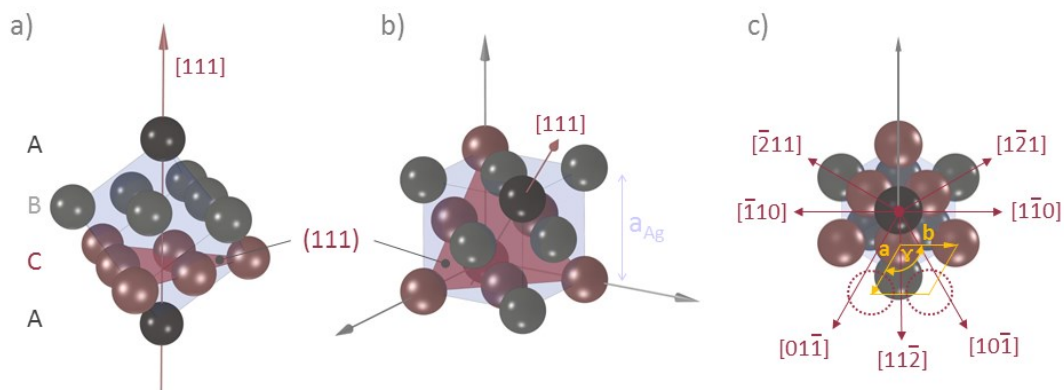


Abb. 2-17: Kristallstruktur von fcc-Metallen. a) Darstellung (Kugelmodell) der Netzebenen höchster Packungsdichte (111) sowie deren Stapelfolge (ABCABC). b) Einheitszelle (blauer Würfel) mit Gitterparameter a_{Ag} und Darstellung der (111)-Ebene sowie der [111]-Richtung. c) Draufsicht der hexagonal dichtest gepackten (111)-Ebene mit eingezeichneter (gelbe Raute) Flächeneinheit zelle. (Gez. nach^[101]).

Bei den in **Kap. 4.2** dargestellten Experimenten wird Ag(111) als Substrat für die Herstellung der kovalent gebundenen Polyphenylen-Netzwerke (aus der Vorläuferverbindung BIB) verwendet. Dabei wird, neben der definierten Oberflächenstruktur, insbesondere die Reaktivität von Ag(111) genutzt. Diese ist bei Raumtemperatur ausreichend hoch, damit eine sukzessive Abspaltung der Halogene (I, Br) erfolgen kann, gleichzeitig aber auch hinreichend gering, so dass eine ausreichende Beweglichkeit der dehalogenierten Moleküle auf der Substratoberfläche gegeben ist.

2.6.6 Molekül-Deposition: Fest-Flüssig-Grenzfläche vs. UHV-Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden STM-Experimente sowohl an der Fest-Flüssig-Grenzfläche als auch unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Verfahrensmerkmale und prinzipielle Unterschiede hinsichtlich der Präparation von Probe und Sonde kurz skizziert (*vgl. dazu Abb. 2-18*).

Bei Experimenten an der Fest-Flüssig-Grenzfläche wird standardmäßig HOPG (*Kap. 2.6.5.1*) als Substrat verwendet. Die Präparation erfolgt durch Spalten der oberen Graphitschichten (Abziehen mittels Klebestreifen). Die „molekularen Bausteine“ (*siehe Kap. 2.6.4*) werden in Fettsäuren gelöst und die Moleküllösung dann mit einer Pipette auf das Substrat aufgetragen. Für die STM-Messung taucht die STM-Spitze (geschnittener Platin/Iridium-Draht, $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) in die Moleküllösung ein und bildet die auf der Substratoberfläche adsorbierten Moleküle ab.

Für UHV-Experimente werden vorwiegend metallische Substrate wie z.B. Ag(111) verwendet. Die Präparation der Substratoberfläche (Sputtern und Heizen, *vgl. Kap. 3.3.6.3*) erfolgt im UHV. Als STM-Spitze wird ein elektrochemisch feingeätzter^[25] Wolframdraht ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) verwendet, der zur Entfernung von Oxiden und Verunreinigungen zusätzlich einer thermischen Behandlung im Rezipienten unterzogen wird. Die Moleküle werden als Pulver in einer Knudsen-Zelle deponiert und durch Sublimation auf die präparierte Substratoberfläche abgeschieden (*vgl. Kap. 3.3.6.4*). Zur STM-Abbildung wird die Spitze (von unten) an die „überkopf-angeordnete“ Probe herangeführt.

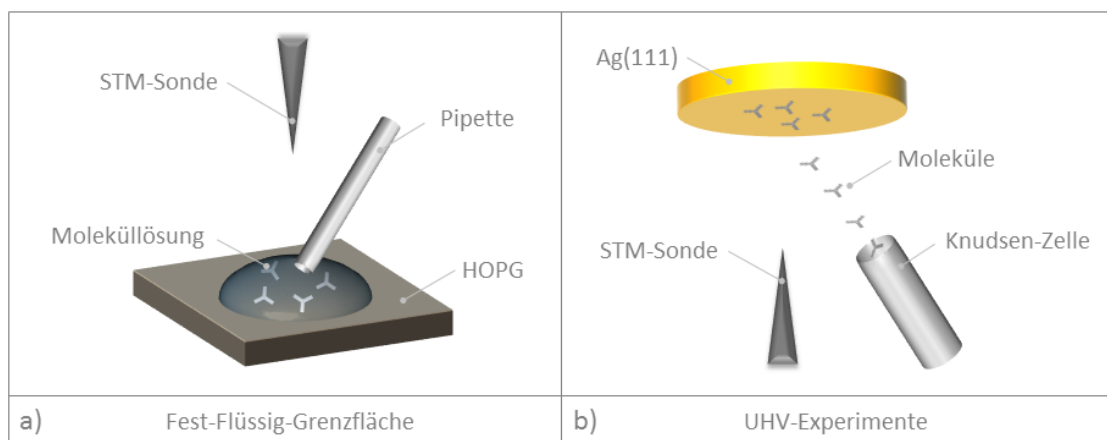


Abb. 2-18: Deposition der molekularen Bausteine auf das Substrat. a) Für Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche wird eine Moleküllösung auf das Substrat pipettiert. b) Bei den UHV-Experimenten werden die Moleküle mittels Knudsen-Zelle verdampft und auf das Substrat abgeschieden.

2.7 Ultrahochvakuum-Technik

2.7.1 Technisches Vakuum

Ein ideales Vakuum (d.h. ein absolut gasfreier Behälter) lässt sich technisch nicht umsetzen. Daher wird die Güte eines technischen Vakuums anhand des vorherrschenden Restgasdruckes beschrieben. Der Gasdruck resultiert aus dem ständigen Zusammenstoß der (sich ungeordnet bewegend) Restgaspartikel mit der Behälterwand und trägt die internationale Einheit „Pascal“. Für die Vakuumtechnik wird üblicherweise die Einheit „mbar“ ($1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$) verwendet.^[102] Nach DIN-Norm 28400 (Vakuumtechnik: Benennungen und Definitionen) wird Vakuum als Zustand eines Gases in einem Behälter definiert, dessen Druck geringer ist als der umgebende Druck oder niedriger als der kleinste auf der Erde vorkommende Atmosphärendruck (300 mbar). Mit steigender Güte eines technischen Vakuums wird klassifiziert in: Grobvakuum ($> 1 \text{ mbar}$), Feinvakuum ($1 \dots 10^{-3} \text{ mbar}$), Hochvakuum (HV; $10^{-3} \dots 10^{-7} \text{ mbar}$), Ultrahochvakuum (UHV; $10^{-7} \dots 10^{-12} \text{ mbar}$) und extrem hohes Vakuum (XHV; $< 10^{-12} \text{ mbar}$).^[103] Je geringer der vorherrschende Druck ist, desto geringer ist die Teilchenzahldichte und umso höher die mittlerer freie Weglänge der Teilchen (**vgl. Abb. A-1 im Anhang A**).

2.7.2 Vakuumpumpen zur Erzeugung von Ultrahochvakuum

Experimente im Ultrahochvakuum bieten aufgrund der vorherrschenden geringen Teilchenzahldichte und der damit einhergehenden nahezu kontaminationsfreien Umgebung gravierende Vorteile (**siehe Kap.3.3.1**). Für das Evakuieren eines Rezipienten bis zur Güte von Ultrahochvakuum werden verschiedene Vakuumpumpen mit unterschiedlicher Wirkungsweise benötigt. Von Normaldruck (ca. 1 bar) aus beginnend ändert sich bei sinkendem Druck nicht nur die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen, sondern auch die Art der Strömung. Während bei Normaldruck viskose (laminare) Strömung vorliegt, bei der sich das Gas ähnlich einer Flüssigkeit verhält, liegt im UHV-Bereich eine molekulare Strömung vor. Bei dieser ist die mittlere freie Weglänge so groß, dass die Gasteilchen sich unabhängig voneinander und auch entgegen dem Druckgradienten bewegen können. Daher werden für das Erzeugen und Aufrechterhalten eines Ultrahochvakuums sowohl Gastransferpumpen, d.h. Verdränger-Vakuumpumpen und kinetische Vakuumpumpen, als auch gasbindende Pumpen benötigt.^[104]

Der Rezipient wird von Atmosphärendruck beginnend mit einer Verdränger-Vakuumpumpe (Scroll- oder Membranpumpe, **siehe Abb. 2-19**) vorevakuert. Deren Wirkungsweise beruht auf dem Verdichten und Ableiten des Gases (Luft). Um Kontaminationen durch Kohlenwasserstoffe (Öle und Fette) zu vermeiden, werden vorzugsweise schmiermittelfreie Vorpumpen verwendet. Bei hinreichend geringem Druck wird die kinetische Turbomolekularpumpe (TMP) zugeschaltet. Diese beschleunigt durch schnelldrehende Rotoren einzelne Gasmoleküle in Förderrichtung und sorgt für eine weitere Druckabsenkung bis in den oberen Grenzbereich eines UHV ($\sim 10^{-7} \text{ mbar}$). Die Druckabnahme verlangsamt sich deutlich mit steigender Güte des Vakuums. Durch Ausheizen des Rezipienten (bei 130°C - 200°C , über mehrere Tage) können langwierige Desorptionsprozesse (z.B. Kohlenwasserstoffe an der Kammerinnenwand) beschleunigt werden.^[105] Mit gasbindenden

Vakuumpumpen, wie der Ionengetterpumpe (IGP) und der Titansublimationspumpe (TSP), kann der Druck bis in einen Bereich von 10^{-11} mbar abgesenkt werden. Da deren Wirkungsweise über Ionenbildung und -bindung erfolgt, erzeugen gasbindende Vakuumpumpen keine mechanischen Schwingungen und eignen sich daher ideal als UHV-Haltepumpe für STM-Experimente.

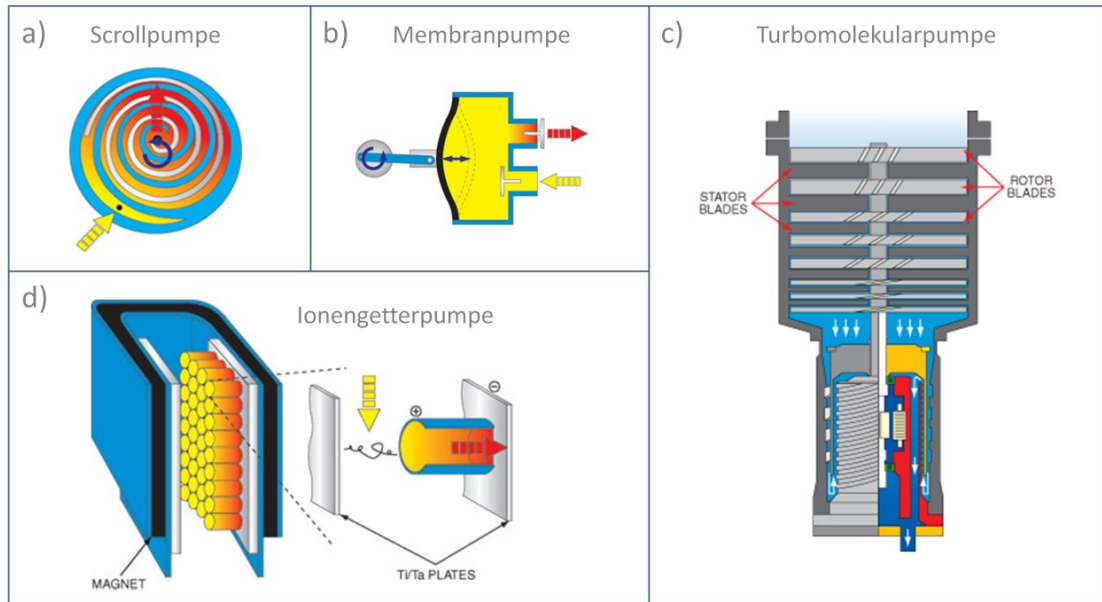


Abb. 2-19: Vakuumpumpen zur Erzeugung eines Ultrahochvakuums. a) Die als Vorpumpe eingesetzte Scrollpumpe verdichtet durch die Relativbewegung von zwei ineinander verschachtelten Spiralen das abzupumpende Gas zur Mitte (zum Auslass) hin. b) Membranpumpen sind etwas leistungsschwächere Vorpumpen, verfügen dafür jedoch über mehr Laufruhe. Deren Funktionsprinzip gleicht dem eines Kompressors. c) Kinetisch arbeitende Turbomolekularpumpe. d) Die Ionengetterpumpe bindet sowohl (durch Elektronenstoß) ionisierte, als auch nicht-ionisierte, reaktionsfähige Restgaspartikel (N_2 , H_2 , O_2 ; anhand einer kontinuierlichen Titan-Kathodenzerstäubung). Dieser Effekt kann durch eine integrierte Titansublimationspumpe noch verstärkt werden. (Bilder adaptiert aus ^[106]).

2.7.3 Druckmessung und Restgasanalyse

2.7.3.1 Totaldruckmessung

Wie bereits in **Kap. 2.7.1** aufgeführt, basiert der im Rezipienten vorherrschende Druck auf der Wechselwirkung der Gaspartikel mit der umgebenden Kammerwand. Dabei übt jedes Gas einen spezifischen Druck aus. Der resultierende Totaldruck setzt sich zusammen aus der Summe der Partialdrücke. Für die Totaldruckmessung im UHV wird üblicherweise ein Ionisationsvakuummeter mit Glühkathode verwendet (*siehe Abb. 2-20*),

Innerhalb des Ionisationsvakuummeters werden Elektronen von einer Glühkathode emittiert und durch ein elektrisches Feld zu einer Gitter-Anode hin beschleunigt. Stoßen die beschleunigten Elektronen mit den Gasmolekülen zusammen, so werden diese ionisiert. Bei Abgabe der positiven Ladung der Ionen an den Ionenfänger (Messelektrode) entsteht ein Ionenstrom, der innerhalb eines definierten Messbereichs proportional der Teilchenzahldichte ist und damit dem Gasdruck im Rezipienten entspricht. Ionisationsvakuummeter dieser Art arbeiten bei niedrigen Spannungen und ohne äußeres Magnetfeld.^[104]

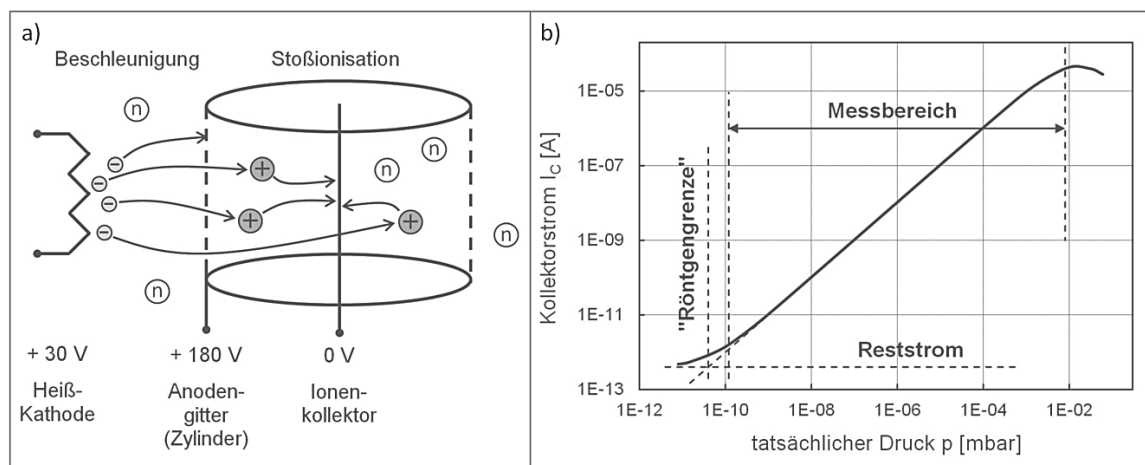


Abb. 2-20: Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter nach Bayard-Alpert. a) Die von der Glühkathode emittierten Elektronen ionisieren die Restgaspartikel über Elektronenstoß. Die positiv geladenen Ionen treffen auf den Kollektor und lösen einen Strom aus, der sich proportional zur Teilchenzahldichte verhält. b) Die nahezu lineare Abhängigkeit zwischen Kollektorstrom und Totaldruck gilt aufgrund limitierender Effekte nur für einen bestimmten Messbereich.^[107]

2.7.3.2 Partialdruckmessung und Restgasanalyse

Neben dem Totaldruck ist auch die Verteilung der Partialdrücke bzw. eine Analyse der Restgaszusammensetzung im Rezipienten von Interesse. Beispielsweise sind Partialdrücke hilfreich bei der Kontrolle bestimmter Vakuumprozesse. Die Partialdruckmessung und Restgasanalyse erfolgt mit Hilfe eines Massenspektrometers, gewöhnlich auch als Restgas-Analysator (RGA) bezeichnet. In einem Restgas-Analysator werden durch Elektronenstoß Ionen erzeugt, diese nach Masse und Ladung getrennt und daraus ein Massenspektrum erstellt.

Ein weit verbreitetes „Partialdruckmessgerät“ ist das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, **siehe Abb. 2-21**). Innerhalb der Ionenquelle kollidieren beschleunigte Elektronen mit den Restgas-Molekülen und ionisieren diese. Die so erzeugten Ionen werden durch ein statisches elektrisches Feld beschleunigt und fliegen zwischen vier parallel angeordneten Stabelektroden (Quadrupol). Durch anliegende Spannungen an den Stabelektroden werden die zentral fliegenden Ionen zu Transversalschwingungen angeregt. Für den Durchlass (Resonanzbedingung) der Ionen zum Detektor ist ein zuvor definiertes Masse/Ladung-Verhältnis entscheidend.^[108] Ionen, die diesem Verhältnis nicht entsprechen, schwingen zu stark und werden auf die stabförmigen Elektroden gelenkt. Der auf den Detektor treffende, selektierte Ionenstrom steht in direktem Zusammenhang mit dem Partialdruck des entsprechenden Restgases. Durch Aufzeichnung der Ionenströme in Abhängigkeit des Masse/Ladung-Verhältnisses resultiert ein Massenspektrum, das Rückschluss auf die Restgaszusammensetzung erlaubt.^[105]

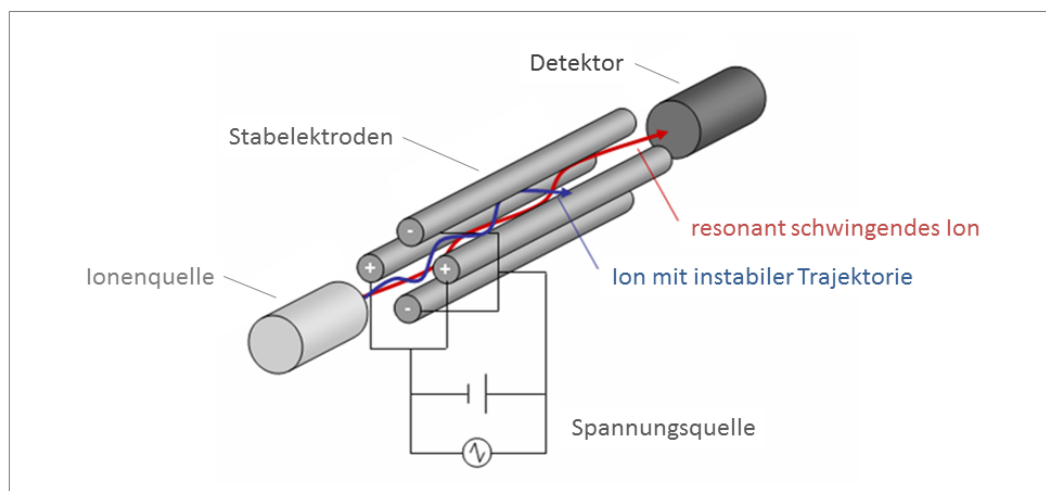


Abb. 2-21: Restgasanalyse mittels Quadrupol-Massenspektrometer. Ionisierte Restgasmoleküle werden entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis selektiert. Der detektierte Ionenstrom steht in direktem Zusammenhang mit dem Partialdruck. Durch Aufzeichnung der Ionenströme in Abhängigkeit der Masse resultiert ein Massenspektrum.^[25]

2.7.4 Präparationstechniken im UHV

2.7.4.1 Sputtern

Sputtern (engl.: to sputter = zerstäuben) bezeichnet einen physikalischer Vorgang, bei dem mittels beschleunigter Edelgas-Ionen einzelne Atome aus der Oberfläche eines Festkörpers gelöst werden. Während in der Beschichtungstechnik ein „Target“ (z.B. Gold) gezielt zur Abscheidung dünner Filme zerstäubt wird (Sputterdeposition), dient Sputtern in der Oberflächenanalytik zur standardmäßigen Präparation von metallischen Substraten im UHV (**siehe Kap. 3.3.6.3**). Ziel dabei ist es, einzelne Atomschichten möglichst homogen abzutragen und dadurch Kontaminationen von

der Substratoberfläche zu entfernen. Darüber hinaus kann Sputtern auch zum „Schärfen“ von STM-Spitzen verwendet werden.

In einer Sputtergun wird dosiert eingelassenes Edelgas (z.B. Argon oder Neon) ionisiert und die Gasionen über ein elektrisches Feld stark beschleunigt. Der dadurch entstehende Ionenstrahl tritt zielgerichtet aus der Sputtergun heraus und entlädt beim Auftreffen am Substrat seine kinetische Energie, wodurch die Substratoberfläche definiert abgetragen wird.

Der Aufbau der Sputtergun ist in **Abb. 2-22** dargestellt. In der Ionenquelle befindet sich ein Filament, welches (mittels Glühemission) Elektronen emittiert. Diese werden durch ein (quer zum Gaseinlass) anliegendes elektrisches Feld stark beschleunigt und ionisieren beim Auftreffen die Gasatome durch Herausschlagen eines weiteren Elektrons (Elektronenstoßionisation). Zwischen der Extraktionsblende und der Stoßblende liegt eine Beschleunigungsspannung (0,5 keV bis 2 keV) an. Dadurch werden die nun positiv geladenen Gasionen aus der Quellregion entfernt und zur Extraktionsblende hin beschleunigt, wo sie als gerichteter Ionenstrahl austreten. Das Profil des Strahlquerschnitts entspricht einer Gaußverteilung und ist maßgeblich geprägt von der (über die Beschleunigungsspannung) eingestellten Ionenenergie und dem sich einstellenden Druck im Rezipienten (definiert über den dosierten Gaseinlass).

Abhängig vom Einfallswinkel und der Energie des Ionenstrahls treten beim Auftreffen auf das Substrat unterschiedliche Wechselwirkungen auf. Um Reflexion und Implantation der auftreffenden Ionen zu vermeiden, muss die Sputtergun in einem bestimmten Winkel (ca. 45° , **siehe Einlass Abb. 2-22**) zum Substrat angeordnet sein.

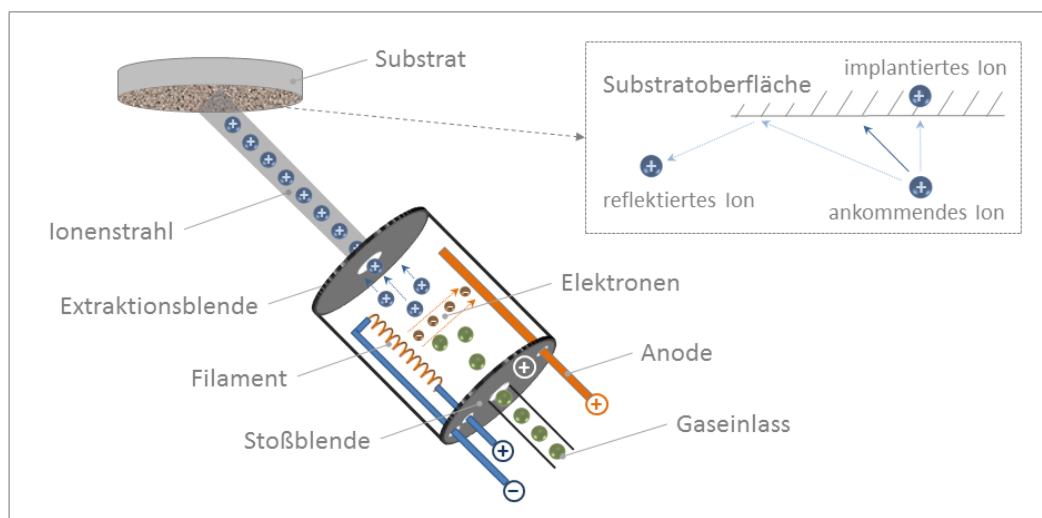


Abb. 2-22: Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses. a) Die einströmenden Edelgas-Atome werden durch Elektronenstoß ionisiert und aufgrund unterschiedlicher Potentiale von Stoßblende und Extraktionsblende stark beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Substrat zerstäubt der (leicht divergente) Ionenstrahl dessen Oberfläche. Einlass oben: der abtragende Effekt ist abhängig vom Einfallswinkel (der durchgängige Pfeil symbolisiert den Idealfall) und der Energie des Ionenstrahls.

2.7.4.2 Elektronenstoßheizen

Mittels Elektronenstoßheizen können im Ultrahochvakuum flüchtige Kontaminationen und Oxide auf Sonde und Probe entfernt werden. Weiterhin dient diese Präparationstechnik dazu, der durch den Sputterprozess (*vgl. dazu Kap. 2.7.4.1*) amorphisierten Substratoberfläche thermische Energie zuzuführen und diese dadurch zu regenerieren. In einem Elektronenstoßheizgerät werden durch Glühemission (Edison-Richardson-Effekt) freie Elektronen erzeugt und über ein elektrisches Feld stark beschleunigt. Treffen die Elektronen auf eine Oberfläche, so werden sie abgebremst und geben ihre kinetische Energie in Form von Wärme ab, wodurch ein effektiver Heizprozess entsteht.

Das Prinzip des Elektronenstoßheizens ist in der **Abb. 2-23** dargestellt. Die Probe befindet sich unterhalb des Filaments (Glühkathode). Zwischen Filament und Probe liegt eine Hochspannung (einige keV) an, die zur Ausbildung eines elektrischen Feldes führt. Dadurch werden die freien Elektronen stark beschleunigt und treffen mit hoher Energie auf die Probenoberfläche. Die an der Probe deponierte Leistung ist direkt proportional zur angelegten elektrischen Spannung und dem Emissionsstrom des Filaments.^[109]

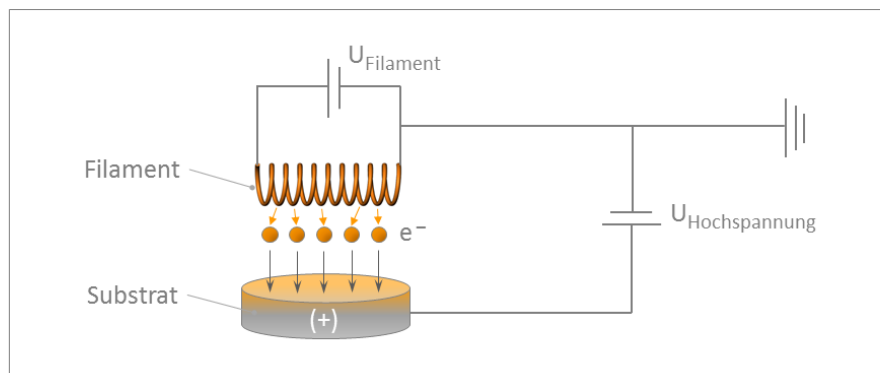


Abb. 2-23: Elektronenstoßheizen im Ultrahochvakuum. Die mittels Glühemission generierten, freien Elektronen werden durch ein elektrisches Feld stark beschleunigt und geben beim Auftreffen auf das Substrat ihre kinetische Energie in Form von Wärme ab.

2.7.4.3 Aufdampfen mittels Knudsen-Zelle

Eine Knudsen-Zelle (auch als Effusionszelle bezeichnet) dient zur Sublimation bzw. zur Deposition von Molekülen bei UHV-Experimenten. Sie ist ein wesentlicher Bestandteil des in **Kap. 3.3.6.4** dargestellten Molekülverdampfers, mit dessen Hilfe dünne (bis zu monolagige) Molekülschichten auf kristalline Substrate abgeschieden werden können. Die in Pulverform vorliegenden Moleküle werden im Tiegel der Knudsen-Zelle erhitzt und treten, abhängig von ihrem Dampfdruck und dem im Rezipienten vorherrschenden Druck, als gerichteter Molekülstrahl aus.

Der detaillierte Aufbau einer Knudsen-Zelle ist in **Abb. 2-24** dargestellt. Der aus hochtemperaturbeständigem Molybdän gefertigte Tiegel ist von einer von einer Heizwendel aus Tantal umgeben. Eine dünne Keramikhülse (Al_2O_3) dazwischen dient zur elektrischen Isolation. Die Heizwendel ermöglicht Tiegeltemperaturen von bis zu 500°C .^[109] Die Temperaturmessung erfolgt

über ein Thermoelement (Typ K, Chromel/Alumel), das an der Unterseite des Tiegels angebracht ist. Eine Temperaturregelung (mittels PID-Regler) sorgt für eine kontrollierte Verdampfung.

Entscheidend für die Sublimation ist ein Gleichgewichtszustand zwischen Festkörper- und Gasphase, der sich idealer Weise nur in einem abgeschlossenen Behälter realisieren lässt. Da die Tiegelöffnung jedoch sehr klein im Verhältnis zum Tiegelvolumen ist, wird das Gleichgewicht nur geringfügig durch den Molekülaustritt gestört. Das Profil des austretenden Molekülstrahls ist leicht divergent, aber (aufgrund des Verhältnisses von Tiegelöffnung zu Tiegellänge) zielgerichtet.

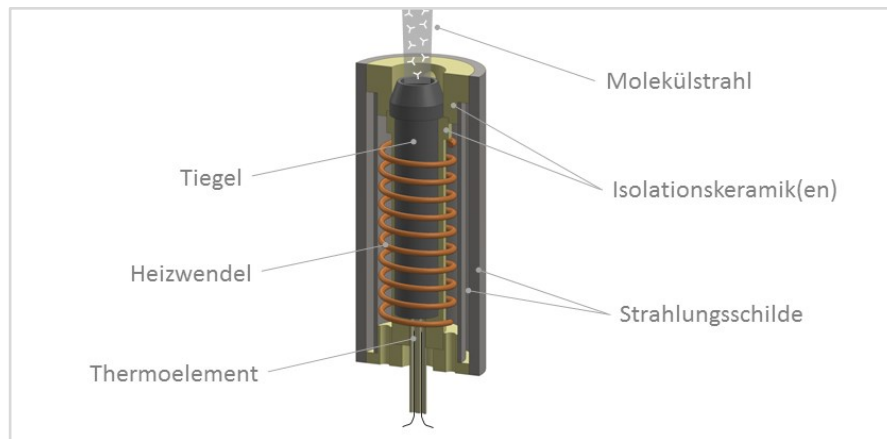


Abb. 2-24: Aufbau einer Knudsen-Zelle. Der Tiegel wird mit einer Heizwendel erwärmt, bis die darin deponierten Moleküle sublimieren und als gerichteter Molekülstrahl austreten. Die zwei umgebenden Strahlungsschilde reduzieren eine ungewollte Wärmeabgabe (teiloffene Darstellung).

2.7.5 Materialien für die UHV-Anwendung

Voraussetzung für die Anwendung eines Werkstoffes im UHV ist eine geringe Ausgasrate. Diese sollte idealerweise weniger als 10^{-12} mbar·l/(s·cm²) betragen, was in etwa der Ausgasrate eines ausgeheizten (24 h bei 250°C) Edelstahls entspricht.^[107] Nachfolgend werden einige UHV-kompatible Materialien und deren charakteristische Eigenschaften aufgeführt. Eine detaillierte Übersicht aller der in dieser Arbeit verwendeten Materialien ist im Anhang (**siehe Tabelle A-1**) gegeben. Sofern keine Dokumentation vorlag, wurde die UHV-Kompatibilität experimentell mit Hilfe eines Massenspektrometers überprüft. Entsprechend wurden auch alle elektrischen Signal- und Steuerleitungen, Kleber und Lote getestet.

Hochreines **Molybdän** (99,95%) besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt (ca. 2600°C) und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Nachteilig ist die anspruchsvolle Bearbeitung. **Invar®** ist eine Edelstahl-Legierung, die sich durch besonders hohe Formstabilität bei Raumtemperatur (ca. $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei Temperaturen bis 120°C) auszeichnet. **OFHC-Kupfer** (Oxygen Free High Conductivity Copper) besitzt eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (400 W/m/K) und eignet sich daher ideal zur Wärmeausleitung bei Tieftemperaturanwendungen. **Shapal** ist eine spanend bearbeitbare Sinterkeramik und dient zur elektrischen Isolation. Shapal hat eine gute Wärmeleitfähigkeit (90 W/m/K) und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). **Fortal** zeichnet sich durch sein geringes spezifisches Gewicht (2,8 g/cm³) aus und ist, im Gegensatz zu vielen anderen Aluminium-Legierungen, UHV-kompatibel.

2.8 Kryotechnik

2.8.1 Tieftemperatur-STM-Experimente

Temperaturbedingte Effekte, wie z.B. eine erhöhte Mobilität der Moleküle auf dem Substrat, und thermische Drift (eine durch Temperaturgradienten verursachte Relativbewegung zwischen Sonde und Probe) können die rastertunnelmikroskopische Abbildung signifikant beeinträchtigen. In einem umgebenden Vakuum besteht die Möglichkeit, das Mikroskop mit Hilfe eines Kryostaten aktiv zu kühlen. Die Temperaturen, die dabei erzielt werden, reichen bis nahe an den absoluten Nullpunkt heran und werden als „tiefe Temperaturen“ (engl. Low Temperature; LT) bezeichnet. Die geregelte Kühlung des STM bewirkt eine hohe Temperaturstabilität und schränkt zugleich die Oberflächenmobilität adsorbierter Moleküle ein.

Ein Tieftemperatur-STM durchläuft bei der Kühlung einen weiten Temperaturbereich (von ca. 300 K bis 4 K). Zur Vermeidung thermisch bedingter, mechanischer Verspannungen werden zum Aufbau des Mikroskops deswegen nur Konstruktionswerkstoffe verwendet, die einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Zu berücksichtigen ist auch ein verändertes Auslenkungsverhalten der Piezoaktoren für Rastereinheit und Nanopositionierer. Demnach kann sich deren spannungsabhängige Auslenkung bei tiefen Temperaturen bis um eine Größenordnung reduzieren.^[28]

Für eine effektive Kühlung muss der Wärmeeintrag ins Mikroskop möglichst minimiert werden. Eine Maßnahme ist beispielsweise das Anbringen wärmereflektierender Strahlungsschilde, die das Mikroskop umgeben. Zur Vermeidung von Wärmeeinleitung werden elektrische Zuleitungen mit einem kleinem Leitungsquerschnitt und einer geringen Wärmeleitfähigkeit verwendet. Durch eine sorgfältige thermische Ankerung der Zuleitungen (*siehe Kap. 3.3.3*) wird ebenfalls Wärmeeintrag vermieden.

2.8.2 Helitran® Durchfluss-Kryostat

Für die Kühlung des in **Kap. 3.3** beschriebenen *LT-UHV-SPM* wird ein Kaltfinger-Durchfluss-Kryostat (Modell: Helitran®-LB-3T)^[110] verwendet. Dieser Kryostat eignet sich aufgrund seines schwingungsarmen Betriebes (Vibrationsamplituden $< 1 \text{ Å}$)^[111] ideal für STM-Experimente.

Der zweistufige Kaltfinger-Durchfluss-Kryostat nutzt zur Kühlung die Verdampfungsenthalpie der Kryoflüssigkeit (Kühlmedium) und zusätzlich die Kühlwirkung des kalten Abgases (Vorstufe, *siehe Abb. 2-25*). Als Kühlmedium wird flüssiger Stickstoff (Siedetemperatur: $-195,8^\circ\text{C} / 77,4 \text{ K}$) oder flüssiges Helium (Siedetemperatur: $-268,93^\circ\text{C} / 4,2 \text{ K}$) verwendet. Durch das zusätzliche Evakuieren (Pumpen) am Auslass des Kryostaten und einer dadurch bewirkten Absenkung der Siedetemperatur können Temperaturen erzielt werden, die deutlich unterhalb des Siedepunkts der Kryoflüssigkeit liegen (bei Helium: $1,7 \text{ K}$).^[110] Der Kryostat ist darüber hinaus mit einer Heizung ausgestattet, wodurch auch erhöhte Temperaturen bis 350 K (optional bis 500 K) realisiert werden können.

Die Kryoflüssigkeit wird in einem transportablen Vorratsbehälter (engl.: Dewar) gelagert und über eine gut wärmeisolierte Transferleitung zum Kryostaten befördert. Der Betrieb erfolgt im

offenen Kreislauf, d. h. ohne Rückgewinnung der verdampften Kryoflüssigkeit. Bei Stickstoff als Kühlmedium ist dies, aufgrund der hohen Kühlrate bei einer vergleichsweise geringen Durchflussmenge, akzeptabel.



Abb. 2-25: Durchfluss-Kryostat zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Der sog. „Kaltfinger“ des Kryostaten (Modell: Helitran®-LT-3B)^[110] reicht bei der Installation in den UHV-Rezipienten hinein. Am ihm wird die zu kühlende Apparatur angeschlossen. Die Vorstufe nimmt in etwa die Temperatur des kalten Abgases ein und wird ebenfalls zur Kühlung genutzt.

3 Entwicklung und Konstruktion

3.1 Sonden-Annäherung mittels Nanopositionierer

3.1.1 Konzepte zur Sonden-Annäherung

Grundvoraussetzung für das rastertunnelmikroskopische Abbilden ist ein zuverlässiger Mechanismus, der die STM-Sonde sicher, d.h. bis zum Tunnelkontakt und ohne mechanischen Kontakt, an die Probenoberfläche heranzuführt. Dieser Prozess, im Folgenden als Sonden-Annäherung (kurz: Annäherung) bezeichnet, erfolgte bei anderen STM-Aufbauten^[23,25] entweder manuell (Mikrometerschraube mit Hebelmechanik) oder mit einer piezobasierten Annäherung nach Frohn^[112]. Bei letzterer liegt der (mit drei helikalen Rampen ausgestattete) Probenträger über kleine Kugeln auf drei Röhrenpiezos auf (*siehe Abb. 3-1*). Die elektrische Ansteuerung der Röhrenpiezos mittels Sägezahn-Amplitude führt zu einem Stick-Slip-Effekt zwischen den Kugeln und Rampen, gefolgt von einer helikalen Drehbewegung des Probenträgers und einer damit einhergehenden vertikalen Translation der Probe in Richtung Sonde. Diese Methode der Annäherung erforderte eine präzise Länge der STM-Sonde, einhergehend mit einem erhöhten präparativen Aufwand. Die Fertigung des Probenträgers mit exakt geschliffenen und polierten Rampen war ebenfalls sehr anspruchsvoll. Vielmehr ist die Funktion des Stick-Slip-Antriebes maßgeblich abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Rampen und bei deren Verschleiß schwer zu kontrollieren. Beide Konzepte, sowohl die manuelle Annäherung als auch die nach Frohn, waren zeitintensiv und bargen stets das Risiko, die aufwendig präparierten Sonden und Proben durch mechanischen Kontakt bei der Annäherung zu beschädigen.

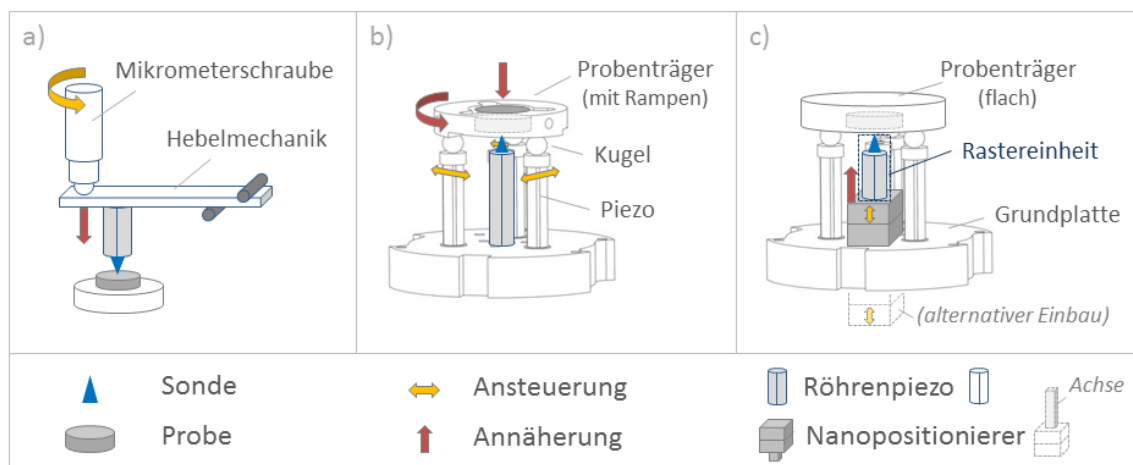


Abb. 3-1: Konzepte zur Sonden-Annäherung. a) Manuelle Annäherung über Mikrometerschraube und Hebelmechanik. b) Annäherungs-Prinzip nach Frohn^[112] c) Neues Konzept mit integriertem Nanopositionierer, der die Rastereinheit orthogonal zur Probe verfährt.

Zielsetzung war es daher, ein driftstabiles Raster-Sonden-Mikroskop mit einer zuverlässigen Sonden-Annäherung zu entwickeln und dadurch wesentliche Verbesserungen gegenüber den bestehenden Aufbauten zu erzielen. Bei diesem Vorhaben wird ein Nanopositionierer der Firma *attocube systems AG* in eine etablierte STM-Architektur^[21] eingebunden, die bereits bei anderen Aufbauten^[25] erfolgreich umgesetzt wurde. Der piezobasierte Nanopositionierer (Modell: Linear-

Positionierer ANPz)^[20] kann mit sehr kleinen Einzelschrittweiten ($< 100 \text{ nm}$) verfahren werden und auch größere Distanzen (einige Millimeter) überbrücken. Neben seiner Präzision zeichnet er sich durch seine hohe Zuverlässigkeit und mechanische Stabilität aus. Das neu entwickelte Konzept der Sonden-Annäherung (*siehe Abb. 3-1, c*) sieht vor, die komplette Rastereinheit (Röhrenpiezo mit darauf angebrachter Sonde) mit Hilfe des Nanopositionierers orthogonal zur Probe zu verfahren. Aufgrund des geforderten kompakten SPM-Designs musste vorab geprüft werden, inwiefern die Integration des Nanopositionierers realisierbar ist. Dafür wurden die Auslenkungscharakteristika zweier Serienmodelle analysiert (*siehe Kap. 3.1.3*) und parallel dazu eine automatisierte Sonden-Annäherung entwickelt.

3.1.2 Automatisierter Annäherungs-Zyklus

Der gesamte Prozess der neu gestalteten Sonden-Annäherung umfasst eine Grob-Annäherung und einen automatisierten Annäherungs-Zyklus (Fein-Annäherung). Bei der Grob-Annäherung wird die Rastereinheit mit Hilfe des Nanopositionierers kontinuierlich verfahren, bis die Sonde in einem Abstand von ca. einem Millimeter zur Probe steht. Der Abstand kann durch Zuhilfenahme einer Kamera (d.h. durch digitale Vergrößerung) auf wenige zehntel Millimeter reduziert werden. Danach erfolgt der automatisierte Annäherungs-Zyklus (*siehe Abb. 3-2*), ein fein abgestimmtes Wechselspiel zwischen Rastereinheit und Nanopositionierer.

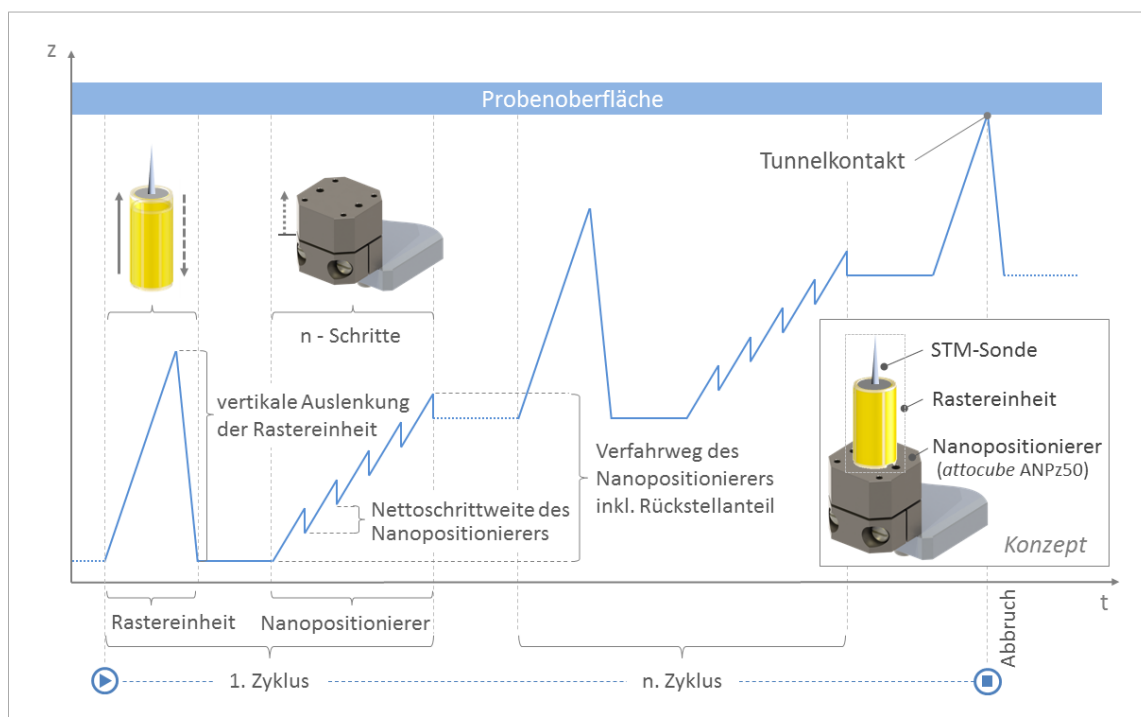


Abb. 3-2: Prinzip der neu entwickelten Sonden-Annäherung. Der Graph illustriert die Bewegung der STM-Sonde relativ zur Probenoberfläche (blauer Balken). Der Zyklus beginnt mit einer vertikalen Expansion und Kontraktion der Rastereinheit, gefolgt von einer definierten Anzahl an Einzelschritten des Nanopositionierers. Bei Erreichen des Tunnelkontakts wird der Zyklus beendet und die Sonde durch Kontraktion der Rastereinheit maximal zurückgezogen.

Der Zyklus beginnt mit der vertikalen Expansion der Rastereinheit. Treten Sonde und Probe dabei nicht in Tunnelkontakt, wird die Rastereinheit kontrahiert und der Nanopositionierer mit einer definierten Anzahl von Einzelschritten in Richtung Probe verfahren. Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis der vorgegebene Tunnelstrom bei Auslenkung der Rastereinheit erreicht wird. Bei Tunnelkontakt erfolgt der Abbruch der automatischen Annäherung und die Sonde wird üblicherweise (einstellbar) bis zum Start der rastertunnelmikroskopischen Abbildung zurückgezogen. Bei zurückgezogener Sonde besteht zusätzlich die Möglichkeit, den Sonden-Proben-Abstand anhand von Einzelschritten des Nanopositionierers zu verändern und dadurch den Arbeitspunkt der Rastereinheit zu optimieren (ideal: Neutrallage des Röhrenpiezos).

Mechanischer Kontakt zwischen Sonde und Probe würde zu einer Beschädigung der feinen STM-Spitze führen und diese unbrauchbar machen. Deswegen bedarf es bei der automatisierten Sonden-Annäherung einer guten Abstimmung zwischen Rastereinheit und Nanopositionierer. Um mindestens einen Positionierschritt zu gewährleisten, muss die vertikale Expansion (d.h. die axiale Maximalauslenkung) der Rastereinheit größer sein als die Schrittweite des Nanopositionierers. Dabei einzubeziehen ist, dass der Nanopositionierer die finale Position beim Ausführen eines Einzelschrittes temporär überschreitet (Rückstellung, *vgl. Kap. 3.1.3.2*). Zusammenfassend darf der Verfahrensweg des Nanopositionierers (bestehend aus n Positionierschritten der Größe S_{Pos} inklusive eines Rückstellanteils R_{Pos}) die axiale Maximalauslenkung der Rastereinheit Z_{Scan} nicht übersteigen:

$$Z_{Scan} > (S_{Pos} \cdot n) + 1 R_{Pos} \quad (3-1)$$

Die theoretische Anzahl der ausführbaren Einzelschritte während eines Annäherungs-Zyklus errechnet sich dann wie folgt:

$$n = \frac{Z_{Scan} - 1 R_{Pos}}{S_{Pos}} \quad (3-2)$$

Diese Betrachtung diene als Grundlage für die Auswahl eines geeigneten Nanopositionierers und zur Konfiguration der Rastereinheit. Für eine schnelle und zuverlässige Sonden-Annäherung wurden möglichst geringe Einzelschrittweiten des Nanopositionierers und eine vergleichsweise große axiale Maximalauslenkung der Rastereinheit angestrebt, so dass eine hohe Anzahl an Positionierschritten während eines Zyklus resultiert. Die in **Kap 3.1.3** aufgeführten interferometrischen Messungen dienten der Analyse des Nanopositionierers und gaben Aufschluss über die realisierbaren Einzelschrittweiten der Serienmodelle.

3.1.3 Analyse der *attocube*-Nanopositionierer

3.1.3.1 Aufbau für interferometrische Messungen

Zunächst galt es zu prüfen, ob ein serienmäßiger Nanopositionierer der Firma *attocube systems AG*^[20] in das kompakt gestaltete SPM-Design integriert werden kann und unter welchen Voraussetzungen eine zuverlässige Sonden-Annäherung realisierbar ist. Neben den räumlichen Dimensionen standen dabei die erzielbaren Minimalschrittweiten des Nanopositionierers im Vordergrund. Auch die bekannte Auslenkungscharakteristik, bei der es zu einem temporären Überschreiten der finalen Position kommt, wurde detailliert untersucht. Zudem sollte geprüft werden, ob auch ein achsseitiger Aufbau der Rastereinheit möglich ist – standardmäßig wird das Transportgewicht auf dem Tisch montiert (*vgl. Kap. 2.2*) – und inwiefern das die Funktionsweise des Nanopositionierers beeinträchtigt. Dafür wurde ein Messaufbau (*siehe Abb. 3-3*) eingerichtet, der es ermöglicht, die exakten Bewegungsabläufe am Nanopositionierer mit hoher zeitlicher Auflösung und einer Präzision von wenigen Nanometern aufzuzeichnen. Mit Hilfe eines Laser-Interferometers (*SIOS, Serie SP-S*)^[113] wurde die Auslenkungscharakteristik der Serienmodelle (Modellreihe ANPz) analysiert und mittels Software (*INFAS*) ausgewertet.

Für die interferometrische Analyse wurde der Nanopositionierer mit einem kleinen Reflektor versehen und in einer Halterung (halboffener Titanzylinder) verschraubt. Das Interferometer ist an einer massiven Säule befestigt und zeigt auf den Reflektor am Nanopositionierer. Mit Hilfe einer XY-Justiereinheit kann der Nanopositionierer präzise zum Laserstrahl des Interferometers ausgerichtet werden. Der Messaufbau ist auf einer massiven Stahlplatte montiert, die auf einem aktiv schwingungsgedämpften optischen Tisch (Modell: TS-150)^[114] aufliegt. Dadurch werden Störeinflüsse wie Trittschall oder Gebäudeschwingungen reduziert. Zur Referenzmessung ist auf der Oberseite der Halterung ein weiterer Spiegel aufgeklebt (Messpunkt: Basis). Anhand von differenziellen Messungen können so externe Störungen detektiert und kompensiert werden.

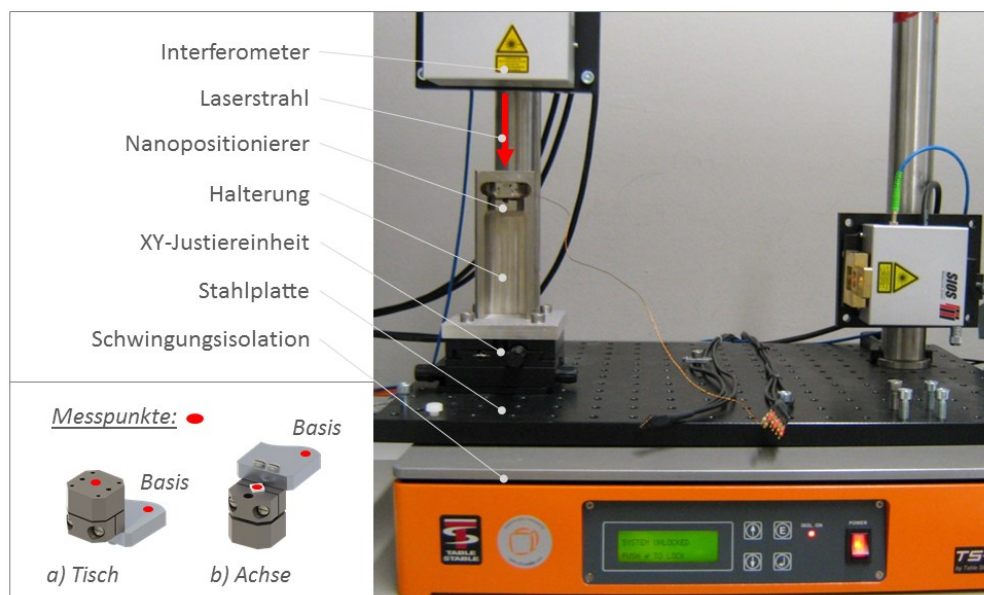


Abb. 3-3: Aufbau für interferometrische Messungen. Mit Hilfe eines Laser-Interferometers^[113] werden die Bewegungsabläufe am Nanopositionierer aufgezeichnet. Links unten: Messpunkte an Tisch (a) bzw. Achse (b) des Nanopositionierers und an der Halterung (Basis) als Referenz.

3.1.3.2 Auslenkungscharakteristik des Nanopositionierers

Mit dem zuvor beschriebenen Messaufbau wurde die Auslenkungscharakteristik des Nanopositionierers anhand zweier Serienmodelle (ANPz50/ANPz100) detailliert analysiert. Es wurde der exakte Bewegungsablauf während des Ein- bzw. Ausfahrens, nacheinander an Tisch und Achse des Nanopositionierers, aufgezeichnet (*siehe Abb. 3-4*).

Die zeitaufgelöste Analyse eines Einzelschrittes lässt erkennen, dass der Nanopositionierer beim Ausfahren des Tisches die finale Position leicht überschießt. Dieses Verhalten ist dem Trägheitsantrieb, bzw. der endlichen Masse des Tisches und der Achsenklemmung, geschuldet: Durch die „langsame“ Expansion des Antriebspiezos (*vgl. Kap. 2.2*) wird der Tisch angehoben. Bei der anschließenden, „schnellen“ Kontraktion verharrt der Tisch dabei nicht vollständig in seiner Position, sondern wird etwas zurückgezogen (**Rückstellung**, *Abb. 3-4, a*). Daraus resultiert eine Nettoschrittweite, die geringer ist als die (spannungsabhängige) Auslenkung des Antriebspiezos.

Betrachtet man das Bewegungsprofil auf der Achse des Nanopositionierers, so ist auch dort ein temporäres Überschreiten der finalen Position zu erkennen (**Überschwinger**, *Abb. 3-4, c*). Die Ursache für das achsseitige Überschwingverhalten konnte nicht vollständig geklärt werden. Es ist anzunehmen, dass bei der schnellen Expansion des Antriebspiezos auch der Tisch eine Beschleunigung in entgegengesetzter Richtung erfährt und beim Erreichen der Maximalauslenkung dem Impuls der Achse entgegenwirkt, wodurch die Achse etwas zurückgezogen wird. Im Rahmen der interferometrischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Art der Befestigung einen Einfluss auf das Überschwingverhalten des Nanopositionierers hat (*siehe Kap. 3.1.3.2*).

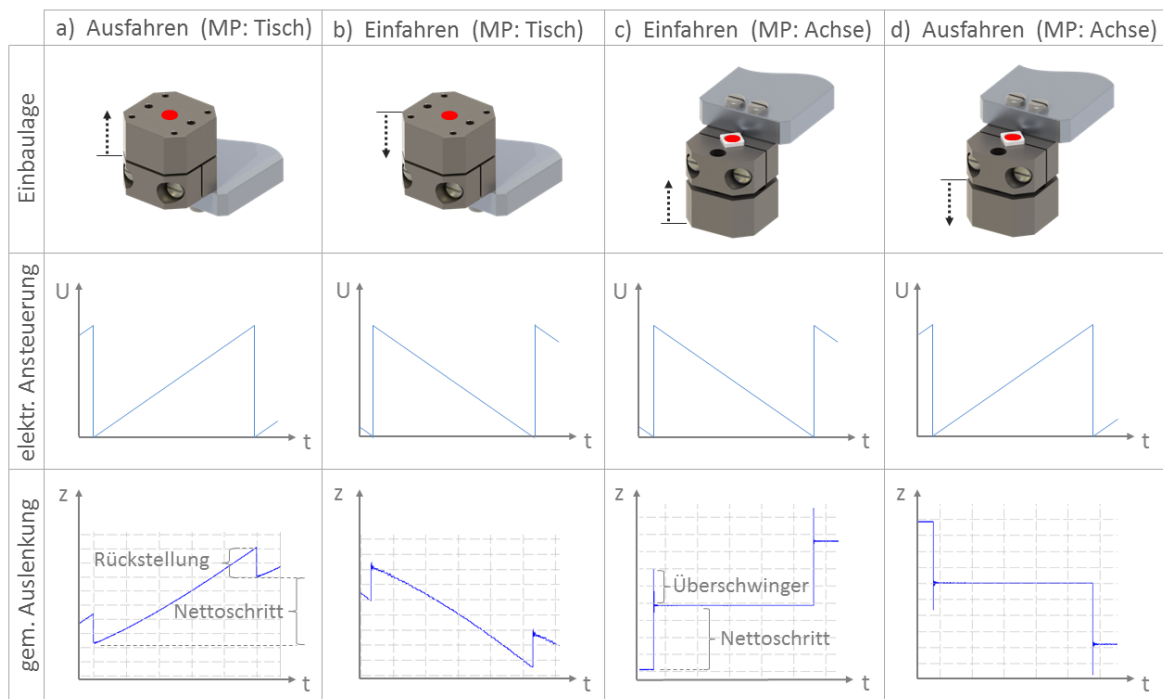


Abb. 3-4: Auslenkungscharakteristik des attocube-Nanopositionierers. Abhängig vom Messpunkt (MP Tisch/Achse, rot markiert) und der Richtung ergeben sich unterschiedliche Bewegungsprofile. Die untere Zeile zeigt exemplarisch die interferometrisch gemessenen Auslenkungen eines attocube Linear-Positionierers (Modellreihe: ANPz) an Tisch und Achse beim Aus- bzw. Einfahren.

3.1.3.3 Nettoschrittweite und Rückstellanteil

Die Nettoschrittweite des Nanopositionierers unterliegt sowohl modellspezifischen Einflüssen (Ausführung, Antriebspiezo, etc.) als auch kontrollierbaren Parametern. Zu letzteren zählen die anliegende Ansteuerspannung (d.h. die Amplitude der Sägezahnspannung) und die einstellbare Klemmkraft der Achse. In weiteren interferometrischen Analysen wurde geprüft, inwiefern sich die Auslenkungscharakteristik des Nanopositionierers (d.h. die Nettoschrittweite und tischseitiges Rückstell- bzw. achsseitiges Überschwingverhalten) durch Variation der Parameter beeinflussen lässt.

Dazu zunächst wurden in mehreren Messreihen die Auslenkungen des kleinsten Serienmodells (ANPz50) an Tisch und Achse in Abhängigkeit der Ansteuerspannung und bei Standardklemmung der Achse (5 N) gemessen. Die Auswertungen (*siehe Abb. 3-5*) zeigen, dass der Nanopositionierer zuverlässig und reproduzierbar sehr kleine Nettoschrittweiten generiert, die nahezu linear mit der Spannungsamplitude ansteigen. Der tischseitig gemessene Rückstellanteil fällt insbesondere bei geringeren Ansteuerspannungen vergleichsweise groß aus und ist generell deutlich ausgeprägter als das achsseitig gemessene Überschwingverhalten. Auffallend ist, dass beide nur geringfügig mit zunehmender Spannungsamplitude ansteigen.

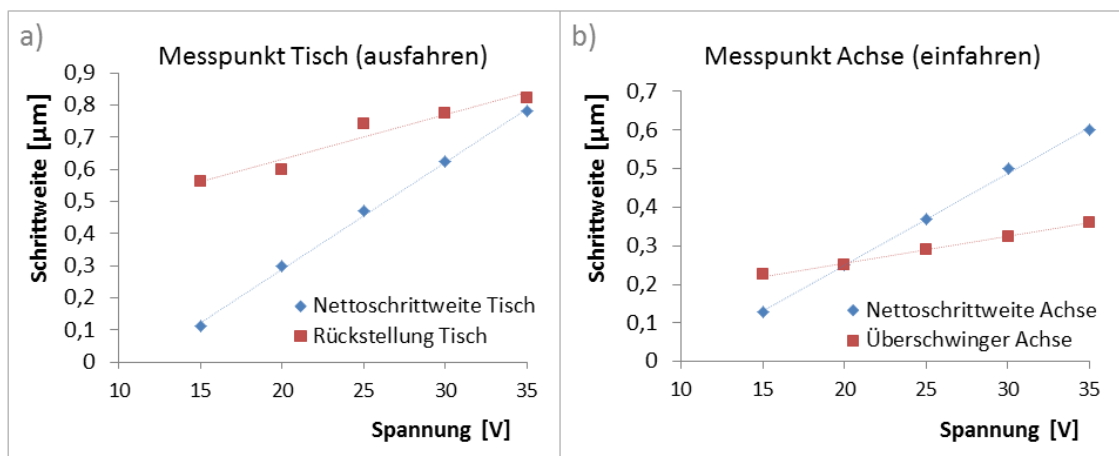


Abb. 3-5: Spannungsabhängige Nettoschrittweiten des Nanopositionierers ANPz50. Die Messpunkte repräsentieren die interferometrisch ermittelten Auslenkungen des (a) Tisches beim Ausfahren und der (b) Achse beim Einfahren (vgl. dazu Abb. 3-4).

Da zunächst auch ein achsseitiger Aufbau der Rastereinheit in Betracht gezogen wurde (*siehe Kap. 3.1.3.4*), erfolgten weitere Analysen zur Klärung des achsseitigen Überschwingverhaltens. Dazu wurden die Auslenkungen an der Achse des Nanopositionierers (ANPz50) bei unterschiedlich starker Achsklemmung und in Abhängigkeit der Ansteuerspannung detektiert. Die Messreihen in *Abb. 3-6* zeigen, dass die (spannungsabhängigen) Nettoschrittweiten mit steigender Klemmkraft signifikant kleiner ausfallen. Das Überschwingverhalten steigt hingegen nur leicht an und weist keine ausgeprägte Abhängigkeit zur eingestellten Achsklemmung auf. Die Startspannung, d.h. die zur Ausführung eines reproduzierbaren Einzelschrittes erforderliche minimale Spannungsamplitude, wird mit zunehmender Klemmung heraufgesetzt (ohne Darstellung).

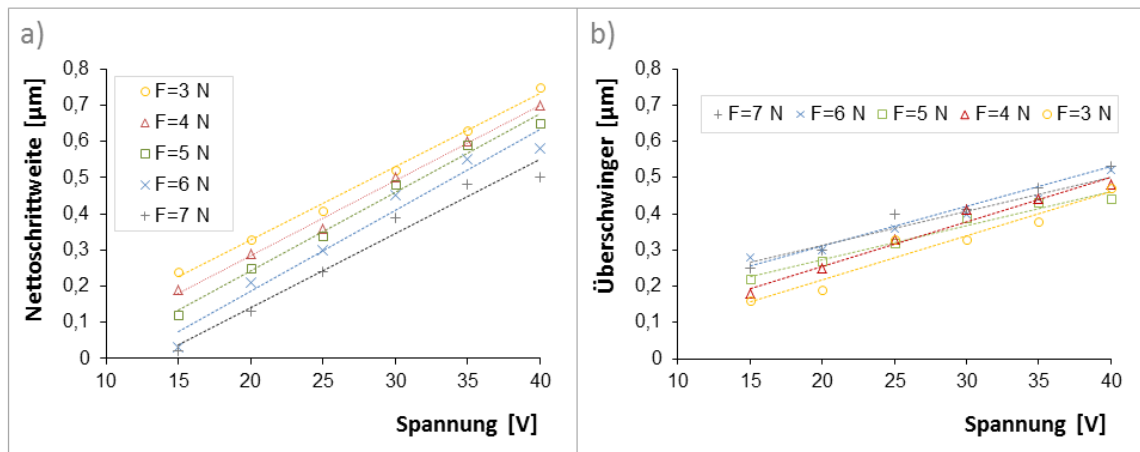


Abb. 3-6: Achsseitig gemessene Auslenkungen des ANPz50 bei variabler Klemmkraft. Mit zunehmender Klemmkraft wird die (a) Nettoschrittweite signifikant reduziert, während das (b) Überschwingerverhalten nur geringfügig ansteigt.

Wie bereits zuvor in **Kap. 3.1.3.2** beschrieben, liegt eine mögliche Erklärung für das achsseitige Überschwingerverhalten in einer mikroskopischen Rückstellbewegung der Achse. Aufgrund der wenig ausgeprägten Abhängigkeit von der eingestellten Klemmkraft ist jedoch anzunehmen, dass ein Teil des Überschwingerhaltens auch der Befestigungsart des Nanopositionierers geschuldet ist. Bei dessen Anbringung (*vgl. Kap. 2.2*) wird nur eine Klemmbacke mit der Basis verschraubt und die andere („bewegliche“) Klemmbacke über Federkraft gehalten. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde in weiteren Experimenten das Auslenkungsverhalten eines Nanopositionierers (ANPz50) bei verschiedenartiger Befestigung analysiert. Die Achse des Nanopositionierers wurde dabei vollständig geklemmt, so dass theoretisch keine Relativbewegung zwischen Achse und Klemmbacken mehr möglich ist. Unter standardmäßiger Befestigung wurde die Auslenkung an der Achse des Nanopositionierers bei variabler Ansteuerspannung gemessen (**rote Linie, Abb. 3-7**). Als zusätzliche Referenz wurde auch die Auslenkung an der Basis aufgezeichnet (**blaue Linie**), um eine Vibration des gesamten Aufbaus auszuschließen. Die interferometrischen Messungen zeigen, dass der Nanopositionierer auch bei vollständiger Achsklemmung (Klemmkraft $F = \infty$) eine deutliche Auslenkung aufweist, und zwar umso mehr, je höher die Ansteuerspannung ist.

In einer weiteren Messreihe wurde zusätzlich die „bewegliche“ Klemmbacke mittels Epoxid-Kleber an der Halterung fixiert und die Bewegungen der vollständig geklemmten Achse und der Basis bei steigender Spannungsamplitude detektiert (**gestrichelte Linien**). Durch die Fixierung der „beweglichen“ Klemmbacke konnte die (an der Achse gemessene) Auslenkung des Nanopositionierers (**rot gestrichelte Linie**) signifikant reduziert werden. Erwartungsgemäß blieb die an der Basis detektierte Bewegung (**blau gestrichelte Linie**) nahezu unverändert. In Bezug auf die Basis ist allerdings auch unter Arretierung der zweiten Klemmbacke immer noch eine Relativbewegung des Nanopositionierers zu erkennen.

Diese Ergebnisse belegen, dass das Überschwingerverhalten zum Teil in der Befestigungsart des Nanopositionierers begründet ist. Es ist anzunehmen, dass der Ansteuerimpuls des Antriebspiezos eine elastische Verformung der Schraubenverbindung bewirkt, die aufgrund der asymmetrischen Anbringung des Nanopositionierers zu einer mikroskopischen Kippbewegung führt.

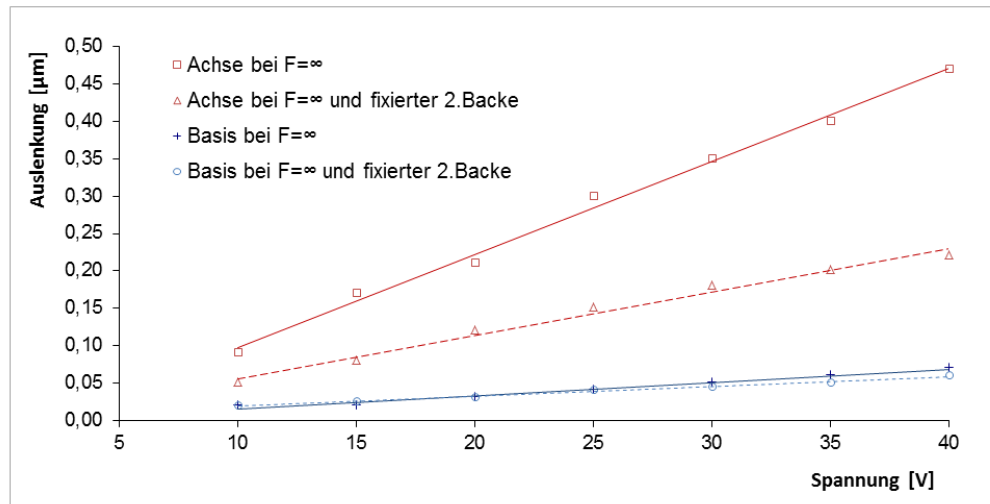


Abb. 3-7: Analyse des achsseitigen Überschwingverhaltens. Bei vollständiger Klemmung der Achse des ANPz50 wurde die Bewegung an der Achse (rote, durchgängige Linie) in Abhängigkeit der Sägezahn-amplitude gemessen und zur Referenz die Auslenkung an der Basis (blau dargestellt) aufgezeichnet. Durch die Fixierung der „beweglichen“ Klemmbacke (2. Backe) kann die Auslenkung an der Achse zwar signifikant reduziert (rot gestrichelte Linie), jedoch nicht gänzlich unterdrückt werden.

3.1.3.4 Messung zur Klärung der Einbaulage

Standardmäßig wird der Tisch des Nanopositionierers (*vgl. dazu Kap. 2.2*) als Transportfläche genutzt. Aufgrund des begrenzten Bauraumes und des angestrebten kompakten SPM-Design wurde als Alternative auch in Betracht gezogen, den Nanopositionierer an der Unterseite der STM-Grundplatte zu befestigen und die Rastereinheit auf der verlängerten Achse des Nanopositionierers aufzubauen (*vgl. Abb. 3-1, c*). Eine achsseitige Montage der Rastereinheit würde die Aufbauhöhe reduzieren und zudem verhindern, dass der Antriebspiezo (z.B. durch „Kriechen“, *vgl. Kap. 2.1.2.2*) Einfluss auf den Sonde-Probe-Abstand nehmen kann.

Entscheidend für die Funktion des Nanopositionierers ist das gut abgestimmte Verhältnis der Massen von Tisch und Achse. Um zu klären, inwiefern ein zusätzliches Gewicht an der Achse die Funktionsweise des Nanopositionierers beeinflusst, wurden weitere interferometrische Analysen durchgeführt. Dafür wurde das Serienmodell ANPz100 gewählt, da dieses eine ausreichend große Aufbaufläche (Achsenquerschnitt: $5 \times 5 \text{ mm}^2$) für die Rastereinheit bieten würde und zugleich hinreichend kleine Schrittweiten (50 nm bei 300 K)^[20] generiert. In mehreren Messreihen wurde die spannungsabhängige Auslenkung der Achse (bei Standardklemmung von 10 N), ohne und mit Zusatzgewicht (1 g), aufgezeichnet. Die Messungen in **Abb. 3-8** zeigen, dass die Nettoschrittweiten durch ein zusätzliches Gewicht auf der Achse reduziert werden. Gleichzeitig steigt jedoch das Überschwingverhalten signifikant an und auch die Startspannung wird heraufgesetzt. Bei einer noch größeren Zusatzmasse (3 g) auf der Achse wird überdies die Funktion des Nanopositionierers stark eingeschränkt. Realistischer Weise würde die Rastereinheit (inklusive Sondenhalterung, elektrischer Zuleitungen, Schirmung, etc.) ein Gewicht von 3 g überschreiten. Folglich erweist es sich als nicht empfehlenswert, einen achsseitigen Aufbau der Rastereinheit zu realisieren. Wird hingegen ein Zusatzgewicht auf dem Tisch des Nanopositionierers angebracht, so erhöht sich dadurch die

für den Trägheitsantrieb relevante Masse. Entsprechend konnte bei Messungen mit tischseitigem Zusatzgewicht erwartungsgemäß ein positiver Einfluss auf die Funktion des Nanopositionierers, einhergehend mit einem reduzierten Rückstellanteil, festgestellt werden.

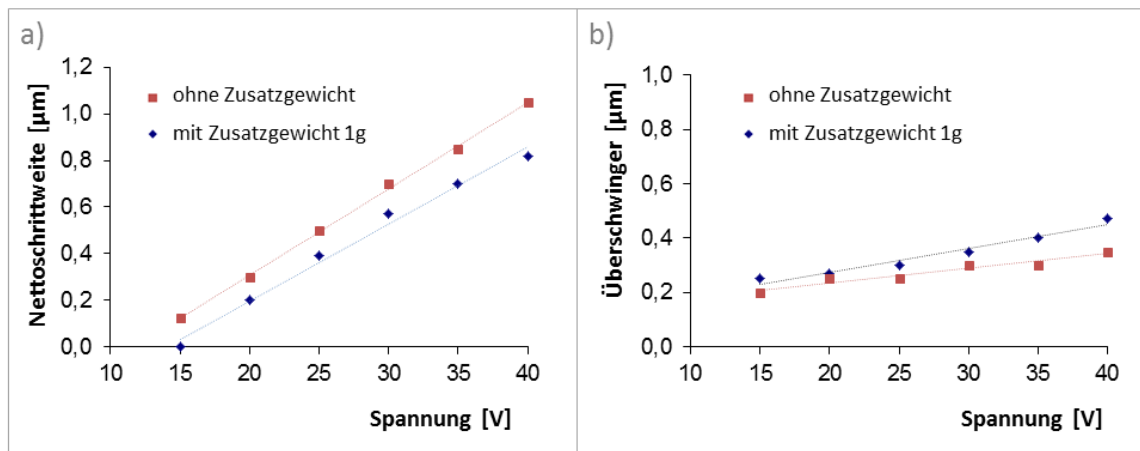


Abb. 3-8: Messung zur Klärung der Einbaulage. Interferometrisch gemessene Auslenkungen an der Achse eines ANPz100, mit und ohne Zusatzgewicht auf der Achse.

Basierend auf diesen Ergebnissen und insbesondere wegen der starken Funktionseinschränkung des Nanopositionierers bei einem höheren zusätzlichen Gewicht auf der Achse wurde daher ein achsseitiger Aufbau der Rastereinheit ausgeschlossen und ein Konzept für die tischseitige Montage erstellt. Aufgrund der vorgegebenen geometrischen Verhältnisse (limitierter Bauraum) und dem gleichzeitig geforderten kompakten (gedrungenen) SPM-Design war eine Konsequenz dieser Entscheidung, dass die Einbindung des Nanopositionierers nur durch eine geometrische Anpassung des kleinsten verfügbaren Serienmodells (ANPz50) realisiert werden kann.

3.1.4 Modifikation des Nanopositionierers

Aus den zuvor diskutierten Gründen wurde ein Serienmodell (ANPz50) der Firma *attocube systems AG* modifiziert und dadurch exzellent auf die Mikroskop-Architektur abgestimmt. Dabei wurde die Geometrie des Transporttisches verändert und zugleich die Aufbauhöhe des Nanopositionierers reduziert. Durch die Verwendung eines Antriebspiezos geringerer Dicke (2 mm statt 4 mm) konnte eine signifikante Reduzierung der Bauhöhe erzielt werden, ohne dabei die Funktion des Nanopositionierers zu beeinträchtigen. Aufgrund der geringen Kapazitäten (*vgl. Tabelle 3-1*) der alternativ verwendeten Antriebspiezos (Cmap11; *Noliac*^[115] bzw. PL055.30; *PI*^[28]) lassen sich zudem auch vergleichsweise steilere Spannungsflanken generieren. Die in **Abb. 3-9** dargestellte interferometrische Analyse zeigt, dass der modifizierte Nanopositionierer (ausgestattet mit einem Cmap11, Klemmkraft 5 N) bei einer Ansteuerspannung von 30 V reproduzierbare Einzelschritte mit einer Nettoschrittweite von ca. 70 nm (Rückstellanteil ca. 60 nm) liefert.

Für den Mikroskopaufbau ist es (in Bezug auf die Kompensation thermischer Drift) von Vorteil, einheitliche Materialien mit einem geringen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zu verwenden. Dementsprechend wurde auch der Nanopositionierer aus dem gleichen Material

gefertigt wie die Grundplatte des Mikroskops. Die Verwendung alternativer Materialien (Invar© bzw. Molybdän) für den standardmäßig aus Titan gefertigten Nanopositionierer erwies sich in mehreren Testreihen als unkritisch und ohne wesentlichen Einfluss auf das Positionierverhalten.

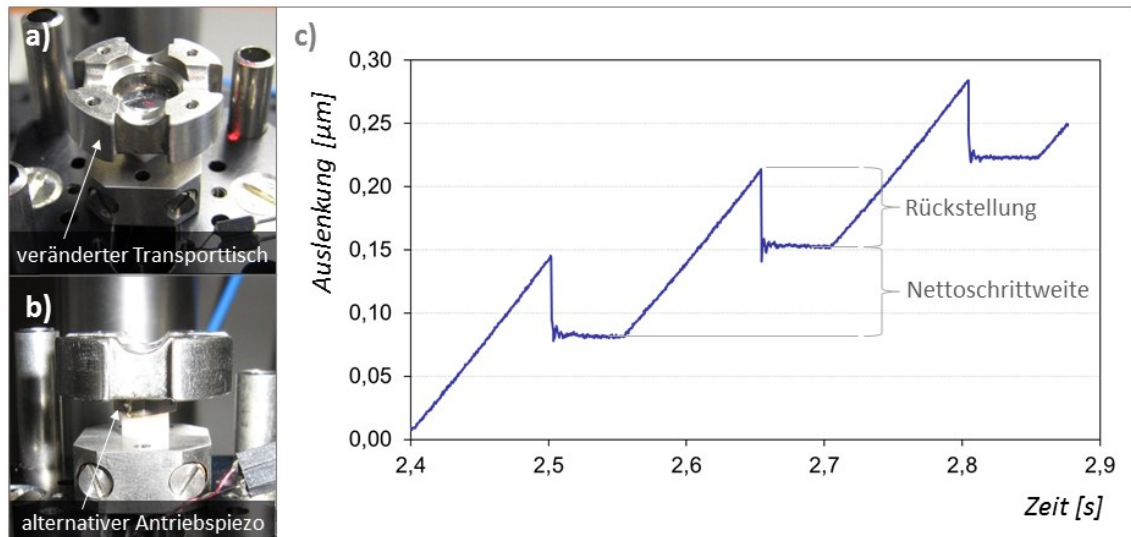


Abb. 3-9: Modifikation des attocube-Nanopositionierers ANPz50. a) Angepasste Tischgeometrie mit zentrischer Vertiefung für die Rastereinheit zur Realisierung eines kompakten Mikroskop-Designs. b) Ein alternativer Antriebspiezo sorgt für eine zusätzliche Reduzierung der Bauhöhe. c) Interferometrisch ermittelte Auslenkung des modifizierten Nanopositionierers (Sägezahnamplitude: 30 V).

3.1.5 Tieftemperatur-Analyse des modifizierten ANPz50

Für die UHV-kompatible Tieftemperatur-STM-Variante musste sichergestellt werden, dass die Sonden-Annäherung mittels Nanopositionierer auch bei sehr geringen Temperaturen (ca. 4 K) funktioniert. Dabei zu berücksichtigen ist die starke Temperaturabhängigkeit piezoelektrischer Konstanten, infolge derer sich die spezifische Auslenkung eines Piezos bei tiefen Temperaturen bis auf ein Zehntel des Wertes bei Raumtemperatur reduzieren kann.^[28] Dies hat sowohl einen Einfluss auf die Rastereinheit als auch auf den Nanopositionierer. Aufgrund des verminderten Hubs des Antriebspiezos verändert sich dessen Positionierverhalten, einhergehend mit einer Änderung der zur Sonden-Annäherung relevanten Parameter (Startspannung, Nettoschrittweite, Rückstellverhalten). Aus diesem Grund wurde die Auslenkungscharakteristik der modifizierten Nanopositionierer auch bei tiefen Temperaturen analysiert.

Getestet wurden zwei neu aufgebaute und mit unterschiedlichem Antriebspiezo (Cmap11 bzw. PL055.30, **vgl. Kap.3.1.4**) ausgestattete Modelle. Beide Nanopositionierer wurden (nacheinander) in einem Bad-Kryostat-System (*attoLiquid1000*) eingekühlt und deren Schrittweiten mit einem von *attocube systems AG* entwickelten Interferometer (*attoFP-Sensor*) analysiert. Zunächst wurde die jeweilige Startspannung ermittelt. Mit Hilfe der Ansteuerelektronik (*attocube ANC 150*, maximale Ausgangsspannung: 70 V) wurde dabei die Amplitude der Sägezahnspannung so lange variiert, bis

reproduzierbare Einzelschritte generiert werden konnten. Anschließend wurden die Einzelschrittweiten in Abhängigkeit der anliegenden Spannungsamplitude aufgezeichnet.

Die Messungen belegen eine zuverlässige Funktion der modifizierten Nanopositionierer bei tiefen Temperaturen (ca. 4 K). Die erforderliche Startspannung beider Modelle (*siehe Tabelle 3-1*) übersteigt nicht die maximale Ausgangsspannung der Ansteuerelektronik und liegt auch deutlich unterhalb der maximal zulässigen Spannungsbeaufschlagung des Antriebspiezos. Gut zu erkennen ist die zuvor diskutierte Temperaturabhängigkeit der piezoelektrischen Konstanten, infolge derer die spezifische Auslenkung des Antriebspiezos bei tiefen Temperaturen (LT) signifikant geringer ausfällt als bei Raumtemperatur (RT). Auffallend für beide Nanopositionierer ist der (in Relation zur Nettoschrittweite) große Rückstellanteil.

Zusammenfassend eignen sich beide Modelle uneingeschränkt für den Tieftemperaturbetrieb. Vorausblickend müssen jedoch auch leistungsmindernde Depolarisationseffekte am Antriebspiezo berücksichtigt werden, infolge derer die Startspannung des Nanopositionierers heraufgesetzt würde. Insbesondere im Tieftemperaturbetrieb bestünde dann das Risiko, dass die maximale Spannungsamplitude der Ansteuerelektronik nicht mehr zur Ausführung eines reproduzierbaren Einzelschrittes ausreicht. Für den Aufbau einer tieftemperaturgeeigneten Mikroskop-Variante empfiehlt es sich daher, den etwas leistungsstärkeren Piezoaktor (PL.055.030) als Antriebspiezo für den Nanopositionierer zu verwenden.

Ausführung des Nanopositionierers:	modifizierter ANPz50 mit Cmap11	modifizierter ANPz50 mit PL.55.30
max. zul. Spannung [V]	200	100
gem. Kapazität des Piezos bei RT [nF]	70	150
gem. Kapazität des Piezos bei LT [nF]	27	50
spez. Auslenkung bei RT [nm/V]	10	22
spez. Auslenkung bei LT [nm/V]	1,5	2,1
Startspannung beim Ausfahren LT [V]	50	40
minimale Schrittweite bei LT [nm]	10 (bei 50 V, ausfahren)	20 (bei 40 V, ausfahren)
Rückstellbewegung bei LT [nm]	65 (bei 50 V, ausfahren)	60 (bei 40 V, ausfahren)

Tabelle 3-1: Analyse modifizierter attocube-Nanopositionierer bei tiefen Temperaturen (ca. 4 K).

3.2 Raster-Sonden-Mikroskop für die Fest-Flüssig-Grenzfläche

3.2.1 Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops *LS-SPM*

3.2.1.1 Planung und Entwurf

Ein gravierender Vorteil der Raster-Tunnel-Mikroskopie liegt darin, dass diese Technik generell kein umgebendes Vakuum benötigt. STM-Experimente können unter Atmosphäre, in Gasen und in dielektrischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Das Arbeiten unter Vakuum (Ultrahochvakuum, **vgl. Kap. 2.7**) bietet aufgrund der exakt definierten Bedingungen zwar viele Vorteile, allerdings ist der präparative und instrumentelle Aufwand bedeutend höher. Da die Konstruktion eines UHV-kompatiblen und tieftemperaturgeeigneten Raster-Sonden-Mikroskops besonders anspruchsvoll ist, lag der Fokus zunächst auf der Entwicklung und Anfertigung eines SPM für den Betrieb unter ambienten Bedingungen (d.h. Normaldruck und Raumtemperatur). Dieses als *LS-SPM* bezeichnete Mikroskop wird hauptsächlich für rastertunnelmikroskopische Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche (engl. Bez.: Liquid-Solid-Interface) genutzt. Basierend auf der Gestaltung des *LS-SPM* wurde anschließend ein Tieftemperatur-Raster-Sonden-Mikroskop für Experimente im Ultrahochvakuum entwickelt (Bez.: *LT-UHV-SPM*, **siehe Kap. 3.3**). Um die spätere Einbindung in das UHV-System zu vereinfachen, wurde die äußere Geometrie des *LS-SPM* bereits in Anlehnung an eine bestehende UHV-STM-Variante^[25] dimensioniert.

Die Hauptkriterien bei der Konzeptionierung des *LS-SPM* waren: eine zuverlässige Annäherung (mittels integriertem Nanopositionierer), eine kompakte Bauform, gute Handhabbarkeit und die Umsetzung einer mechanisch stabilen Konstruktion mit sehr geringer Drift. Driftstabilität ist für hochaufgelöstes Abbilden mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie und insbesondere für lokale Tunnel-Spektroskopie, die eine hohe Positionsstabilität der Sonde erfordert, unabdingbar. Bei Messungen unter Atmosphäre können Temperaturschwankungen in der umgebenden Luft eine Änderung in der Mikroskopgeometrie hervorrufen, die eine große Auswirkung auf den Sonde-Probe-Abstand haben kann. Aus diesem Grund besteht eine der Herausforderungen darin, thermisch bedingte Längenänderungen zu minimieren bzw. gut zu kompensieren. Letzteres lässt sich mit einer von Besocke^[21] vorgeschlagenen Architektur (**siehe Abb. 3-10, a**) erzielen, bei der die Rastereinheit (ein Röhrenpiezo) zentral auf der STM-Grundplatte angebracht ist. Der Probenhalter liegt lose auf drei umgebenden, rotationssymmetrisch angeordneten Röhrenpiezos (Baugleich mit Rastereinheit) auf. Begünstigt durch den einheitlichen Aufbau und die konzentrische Anordnung werden thermisch bedingte Längenänderungen sowohl axial als auch radial kompensiert, wodurch eine hohe Positionsstabilität der Sonde erzielt wird. Dieses Prinzip der Selbstkompensation fließt auch bei der Gestaltung des *LS-SPM* mit ein.

Neben den zuvor genannten Merkmalen soll das *LS-SPM* erweiterbar und dadurch flexibel einsetzbar sein. Dazu zählt auch die Implementierung eines Sensors für berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Non-Contact Atomic Force Microscopy; NC-AFM). Für die Aufnahme der komplexen NC-AFM-Sonde wurden sowohl der erforderliche Platzbedarf als auch die elektrischen Anschlüsse bereits bei der Planung miteinbezogen. Erweiterungsmöglichkeiten an der Probenplattform, wie z.B. die Installation eines Injektionssystems, wurden ebenfalls berücksichtigt.

Das Prinzip nach Frohn (**vgl. Kap. 3.1.1**), bei dem die Sonden-Annäherung über die geometrische Form des Probenhalters und durch die Ansteuerung der drei Röhrenpiezos realisiert wird,

erwies sich bei den bestehenden STM-Aufbauten als unzuverlässig und sehr zeitintensiv. Durch die Einbindung des *attocube*-Nanopositionierers sollen hier wesentliche Verbesserungen erzielt werden. Bei dem neuen Konzept wird die Rastereinheit mit Hilfe des Nanopositionierers vertikal zur Probe verfahren (*vgl. Kap. 3.1.2*). Auf eine piezobasierte laterale Probenpositionierung wurde bewusst verzichtet. Dafür wurde der Scanbereich der Rastereinheit ausreichend groß bemessen, zusätzlich ist die Möglichkeit einer manuellen Verschiebung gegeben.

Für STM-Experimente in Flüssigkeitsfilmen ist es erforderlich, dass die Probenoberfläche nach oben zeigt. Entgegengesetzt zur ursprünglichen UHV-STM-Variante (*siehe Abb. 3-10*) wird beim *LS-SPM* daher nicht der Probenträger (mit der Probe nach unten zeigend) auf das STM aufgelegt, sondern das Mikroskop (d.h. der Messkopf) auf eine Probenplattform aufgesetzt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Anordnung ist insbesondere die erleichterte Probenpräparation aufgrund des freien Zugangs zur Probe.

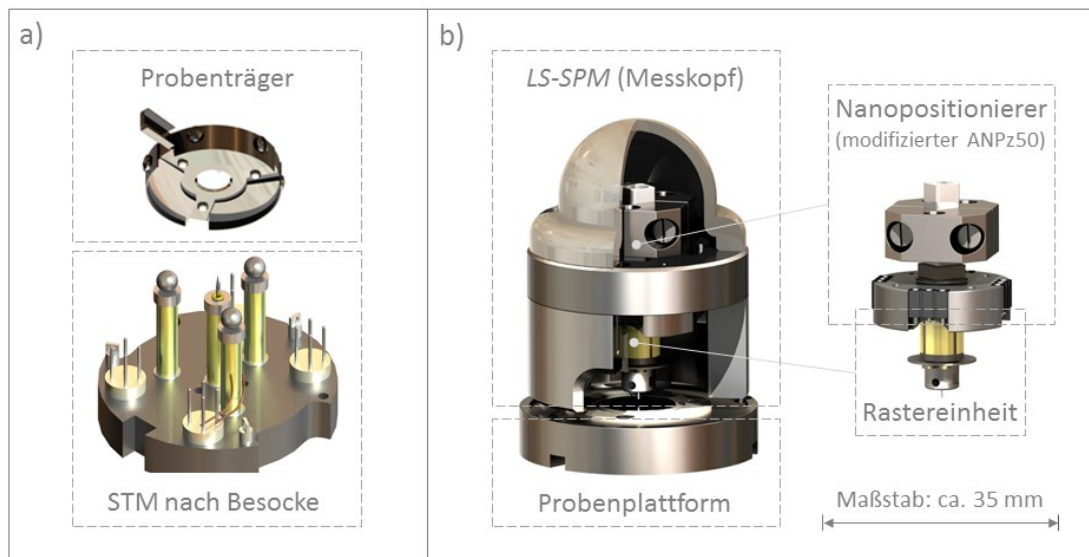


Abb. 3-10: Entwurf des Raster-Sonden-Mikroskops LS-SPM. a) Ursprüngliche UHV-STM-Variante mit Besocke-Architektur und einem Annäherungs-Prinzip nach Frohn. b) Neu entwickeltes Design (teiloffene Darstellung) mit integriertem *attocube*-Nanopositionierer für die Sonden-Annäherung. Die Rastereinheit ist auf dem (geometrisch angepassten) Transporttisch des (überkopfangeordneten) Nanopositionierers angebracht.

3.2.1.2 Aufbau und Funktion

Die Außengeometrie des *LS-SPM* wurde auf einen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 40 mm begrenzt. Um eine hohe Driftstabilität zu erzielen, wurde das Mikroskop weitestgehend selbstkompensierend gestaltet und aus dem besonders formstabilen Werkstoff Invar© gefertigt. Diese Speziallegierung besitzt einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur ($\alpha = 1,5 - 2,0 \text{ ppm/K}$). Zur Umsetzung einer gedungenen Aufbauweise wurde ein serienmäßiger Nanopositionierer (ANPz50) modifiziert und damit exzellent an das SPM-Design angepasst (**vgl. Kap. 3.1.4**). Für eine sehr kompakte Einbindung des Nanopositionierers werden die Prismen zur Führung der Achse (**vgl. Kap. 2.2**) rückseitig an der Grundplatte des Mikroskops verschraubt; der geometrisch angepasste Transporttisch ist in einer vorderseitigen Vertiefung der Grundplatte eingelassen. Die Achse des Nanopositionierers reicht durch die Grundplatte hindurch und ist über den Antriebspiezo mit dem Transporttisch verbunden.

Die Rastereinheit sitzt in einer zentrischen Vertiefung des geometrisch angepassten Transporttisches. Entsprechend dem Prinzip von Besocke zur Minimierung thermisch bedingter Drift ist der Nanopositionierer exakt im Zentrum der STM-Grundplatte angebracht. Die drei (ursprünglich zur Aufnahme des Probenträgers verwendeten) äußeren Röhrenpiezos entfallen und werden durch ein massives Bauteil (Pos. 9, **siehe Abb. 3-11, b**) ersetzt. Dieses Bauteil schützt den inneren Aufbau vor mechanischer Beeinträchtigung und dient zugleich als elektromagnetische Abschirmung.

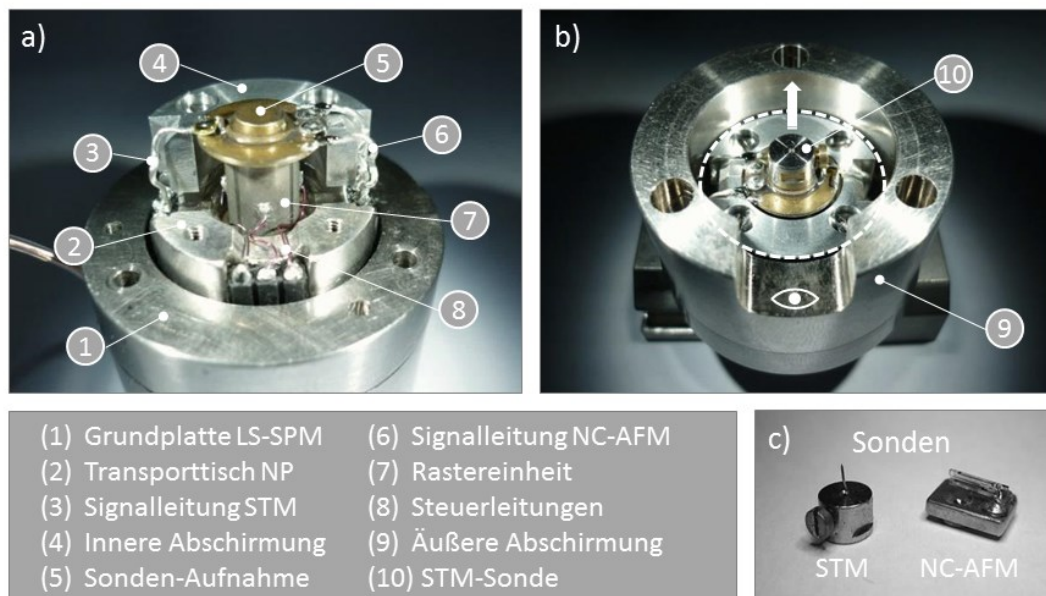


Abb. 3-11: Aufbau des Raster-Sonden-Mikroskops *LS-SPM*. a) Die Rastereinheit ist zentrisch auf dem Transporttisch des modifizierten Nanopositionierers angebracht (Teilmontage des Messkopfs, Ansicht von unten). b) Mit Hilfe des Nanopositionierers kann der gesamte innere Aufbau (gestrichelter Kreis) vertikal in Richtung (gekennzeichnet mit Pfeil) Probe verfahren werden. c) Unterschiedliche Sonden für den STM- und den NC-AFM-Betrieb.

Für die Rastereinheit wurde ein Röhrenpiezo ($D_a = 6,35 \text{ mm}$; $D_i = 5,33 \text{ mm}$, $L = 11,7 \text{ mm}$) mit vierfach segmentierter Außenelektrode und einer durchgängigen Innenelektrode verwendet. Zur elektrischen Isolation sind die Elektroden im Randbereich abgesetzt (ca. 0,5 mm). Dies ermöglicht ein direktes Aufkleben (keine Isolationskeramiken erforderlich) und trägt somit zur Reduzierung

der Bauhöhe bei. Die Sondenaufnahme ist (abgeschirmt durch eine dazwischenliegende, geerdete Metallscheibe mit Isolationsschicht) auf der Rastereinheit verklebt. Die mit dem Transporttisch verschraubte (innere) Abschirmung umgibt die Rastereinheit und trennt diese räumlich von den Signalleitungen. Anhand dieser Maßnahmen wird verhindert, dass elektromagnetische Felder bei der Ansteuerung des Röhrenpiezos auf das Messsignal übersprechen können.

Die magnetische Sondenaufnahme (Neobdym-Magnet, $D = 3 \text{ mm}$, $H = 1,5 \text{ mm}$) des *LS-SPM* ist so beschaffen, dass sowohl STM-Sonden als auch NC-AFM-Sonden (für einen alternativen Betrieb als Raster-Kraft-Mikroskop) eingesetzt werden können. Für die elektrische Kontaktierung der unterschiedlichen Sonden sind entsprechende Kontaktplätze (goldbeschichtete Magnete) und die erforderlichen Signalleitungen (Pos. 3+6, **Abb. 3-11, a**) vorgesehen. Aufgrund der magnetischen Anbringung können die Sonden und Proben extern präpariert und anschließend unkompliziert in das *LS-SPM* eingesetzt werden (**siehe Abb. 3-12**). Diese Innovation erspart Zeit und erhöht die Handhabbarkeit des Instruments erheblich. Zudem kann bei der externen Sonden-Präparation die STM-Spitze (geschnittener Platin-Iridium-Draht, $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) mit fester Klemmung im Halter fixiert werden, ohne dabei Gefahr zu laufen, das Mikroskop zu beschädigen. Die solide Klemmung der STM-Spitze zeigte einen erheblichen, positiven Einfluss auf die Qualität der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen.

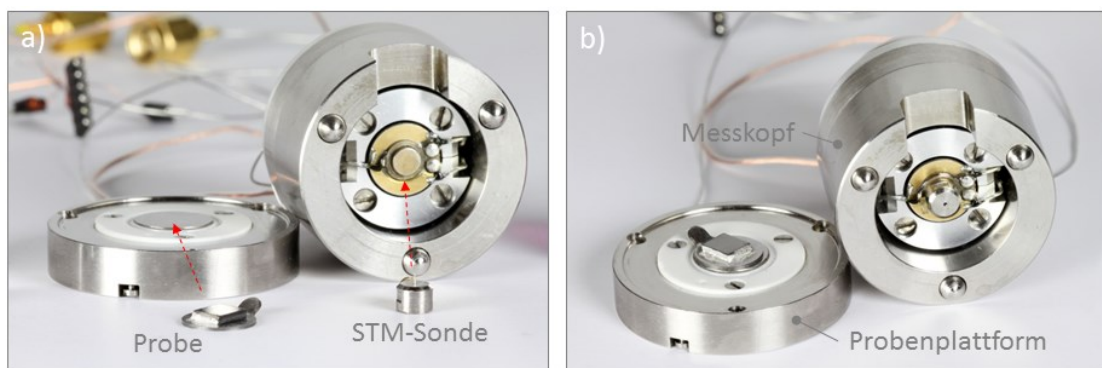


Abb. 3-12: Messkopf und Probenplattform des *LS-SPM*. a) Probe und Sonde werden extern präpariert und dann unkompliziert über Magnete am *LS-SPM* fixiert (rote Pfeile). b) Ansicht der magnetisch fixierten und zugleich elektrisch kontaktierten Sonde und Probe.

Zur rastertunnelmikroskopischen Abbildung wird das *LS-SPM* auf die Probenplattform aufgesetzt (stabile Dreipunkt-Auflage). Beim Aufsetzen wird der Messkopf durch eingelassene Magnete in der Probenplattform zusätzlich etwas fixiert, was erheblich zur Stabilität des Aufbaus beiträgt (deutlich geringeres Ansprechverhalten auf mechanische Anregung). Bei der Sonden-Annäherung verfährt der Nanopositionierer die Rastereinheit (bzw. den gesamten inneren Aufbau) orthogonal zur Probe. Eine kleine Aussparung in der äußeren Abschirmung ermöglicht den optischen Zugang zum Kontaktpunkt zwischen Sonde und Probe und so die visuelle Überwachung der Annäherung.

3.2.2 Charakterisierung des LS-SPM

3.2.2.1 Analyse von Rastereinheit und Nanopositionierer

Anhand des in **Kap. 3.1.3.1** beschriebenen Aufbaus für Interferometrie wurde der Ablauf der automatischen Sonden-Annäherung analysiert und dabei das Wechselspiel von Rastereinheit und Nanopositionierer aufgezeichnet. Zusätzlich wurde der Scanbereich der Rastereinheit (d.h. die laterale und axiale Auslenkung des Röhrenpiezos bei anliegender Maximalspannung) vermessen. Die Ergebnisse der interferometrischen Analyse sind in **Tabelle 3-2** zusammengefasst.

Der laterale Scanbereich (x, y) beträgt ca. $1,4\ \mu\text{m} \times 1,4\ \mu\text{m}$ und ist damit ausreichend groß dimensioniert, um auch „großflächige“ Proben abzubilden. Die interferometrische Analyse der Sonden-Annäherung belegt eine gute Abstimmung zwischen Rastereinheit und Nanopositionierer (*siehe Abb. 3-13*). Die Rastereinheit besitzt eine axiale Maximalauslenkung von $Z_{\text{Scan}} = 1,5\ \mu\text{m}$, während der Nanopositionierer reproduzierbare Einzelschrittweiten von 70 nm (Rückstellanteil 60 nm; Ansteuerspannung: 30 V) generiert. Gemäß der in **Kap. 3.1.2** aufgeführten **Gleichung (3-2)** errechnet sich für die automatische Sonden-Annäherung damit eine theoretische Anzahl von 20 Positionierschritten pro Annäherungs-Zyklus. Für eine zusätzliche Sicherheit wurde die Anzahl auf 15 Einzelschritte begrenzt. Der maximal mögliche Verfahrensweg des Nanopositionierers erstreckt sich über eine Distanz von ca. 3 mm. Dadurch können auch Proben unterschiedlicher Dicke sowie Sonden unterschiedlicher Länge ohne weitere Anpassung verwendet werden.

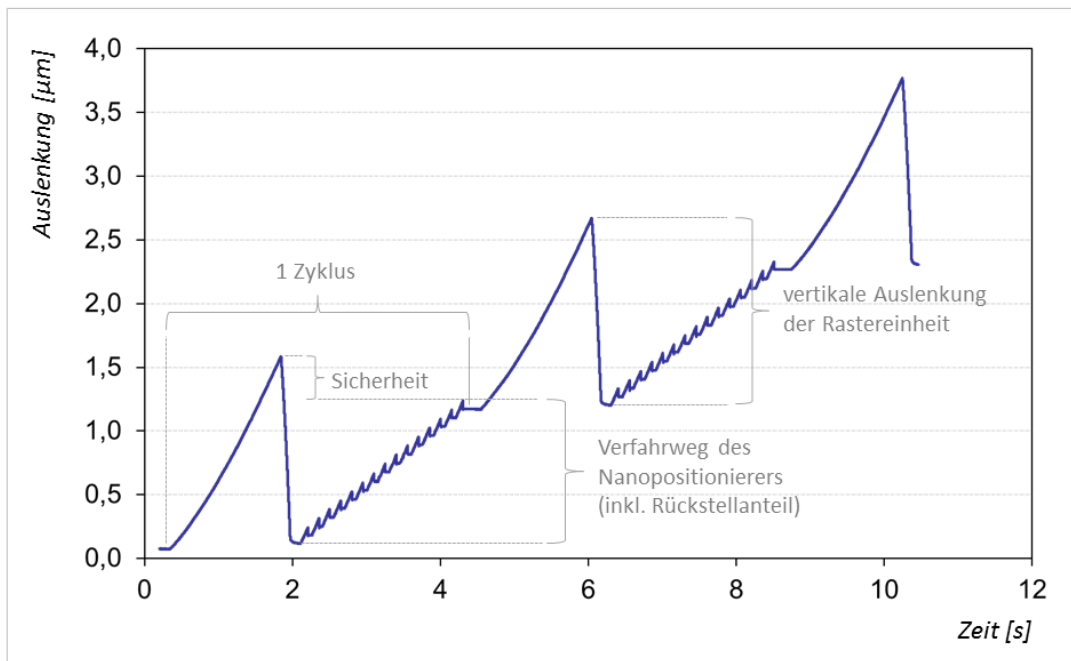


Abb. 3-13: Interferometrische Analyse der Sonden-Annäherung. Der Kurvenverlauf zeigt die vertikale Position der Sonde und belegt eine gute Abstimmung zwischen Rastereinheit und Nanopositionierer. Für die Aufzeichnung wurde der Nanopositionierer niederfrequent ($f=10\ \text{Hz}$) angesteuert und die Ausfahrgeschwindigkeit der Rastereinheit reduziert.

Die Dauer der automatischen Sonden-Annäherung unterliegt dem Einfluss diverser Parameter (Schrittweite und Ansteuerfrequenz des Nanopositionierers, Ein- und Ausfahrgeschwindigkeit der Rastereinheit) und ist maßgeblich geprägt von der zu überbrückenden Distanz zwischen Sonde und Probe. Unter Zuhilfenahme einer Kamera kann die Sonde (durch „manuelles“ Verfahren des Nanopositionierers mit erhöhter Geschwindigkeit) rasch bis auf Bruchteile eines Millimeters an die Probenoberfläche herangeführt werden, wodurch sich die Dauer der automatischen Sonden-Annäherung signifikant verkürzen lässt. In der Praxis hat sich gezeigt, dass eine sichere Annäherung (bis zum Tunnelkontakt) in deutlich weniger als einer Minute durchführbar ist. Damit wurde eine wesentliche Verbesserung gegenüber anderen Annäherungs-Mechanismen erzielt.

Aufgrund der geringen Einzelschrittweite des Nanopositionierers (bei vergleichsweise großer axialer Maximalauslenkung der Rastereinheit) kann nach dem Erreichen des Tunnelkontaktes eine zusätzliche Optimierung vorgenommen werden. Dafür wird die zurückgezogene Sonde (d.h. der kontrahierte Röhrenpiezo) anhand von Einzelschritten des Nanopositionierers so lange verfahren, bis der Tunnelkontakt in der Neutrallage des Röhrenpiezos erfolgt. Durch diese Maßnahme kann piezobedingte Drift („spannungsabhängiges Kriechen“, **siehe Kap. 2.1.2.2**) reduziert werden, was sich positiv auf die Qualität rastertunnelmikroskopischer Abbildungen auswirkt.

Messpunkt	Anliegende Spannung	Auslenkung
Rastereinheit X_{scan} (lateral)	$\pm 150 \text{ V}$ (Innenelektrode auf Masse)	$1,40 \mu\text{m}$
Rastereinheit Y_{scan} (lateral)	$\pm 150 \text{ V}$ (Innenelektrode auf Masse)	$1,35 \mu\text{m}$
Rastereinheit Z_{scan} (vertikal/axial)	$\pm 150 \text{ V}$ (Außenelektrode auf Masse)	$1,50 \mu\text{m}$
Nanopositionierer (Nettoschrittweite)	$+ 30 \text{ V}$	70 nm
Nanopositionierer (Rückstellung)	$+ 30 \text{ V}$	60 nm

Tabelle 3-2: Zusammengefasste Ergebnisse der interferometrischen Analyse von Rastereinheit und modifiziertem attocube-Nanopositionierer.

3.2.2.2 Signalgüte und mechanische Resonanzen

Die Qualität der elektromagnetischen Abschirmung des *LS-SPM* wurde anhand der Signalgüte überprüft. Dafür wurde eine präparierte STM-Spitze (geschnittener Platin/Iridium-Draht) in Tunnelkontakt mit einer Probenoberfläche aus Graphit (HOPG) gebracht und die Abstandsreglung durch entsprechend kleine Regelparameter nahezu deaktiviert. Die Fast-Fourier-Transformation (FFT) des gemessenen Tunnelstroms bei ortsfester Sonde (**siehe Abb. 3-14**) zeigt keine stark ausgeprägten Fourier-Komponenten bei spezifischen Frequenzen. Das Fehlen dominierender Amplituden, insbesondere bei der üblichen Netzfrequenz (50 Hz) und höheren Harmonischen davon, weist auf eine gute elektromagnetische Abschirmung hin.

Zur Beurteilung mechanischer Resonanzen wurden Sonde und Probe erneut in Tunnelkontakt gebracht, die Abstandsreglung deaktiviert und der Antriebspiezo des Nanopositionierers mit einer sinusförmigen Spannung (Amplitude 20 mV, entspricht einer Auslenkung von 0,2 nm) angeregt. Die Anregungsfrequenz wurde von 100 Hz bis 8 kHz durchfahren und die Fourier-Komponente des Tunnelstroms bei der jeweiligen Anregungsfrequenz detektiert. Das resultierende Anregungs-

spektrum (*siehe Abb. 3-15*) erlaubt Aussagen über mechanische Resonanzen und somit auch über die Anregungssensibilität für externe Vibrationen. Unterhalb der niedrigsten Eigenfrequenz von 1,7 kHz liegen keine nennenswerten Beiträge. Eine weitere Mode bei 6,9 kHz wurde als Resonanzfrequenz des Gesamtaufbaus identifiziert. Die vergleichsweise hohen Resonanzen belegen eine hohe Steifigkeit des Aufbaus. Dadurch reagiert das Mikroskop einerseits weniger empfindlich auf externe Anregung, andererseits wird auch die Gefahr einer mechanischen Selbstanregung bei höheren Scanfrequenzen (theoretisch bis zu 1 kHz) reduziert.

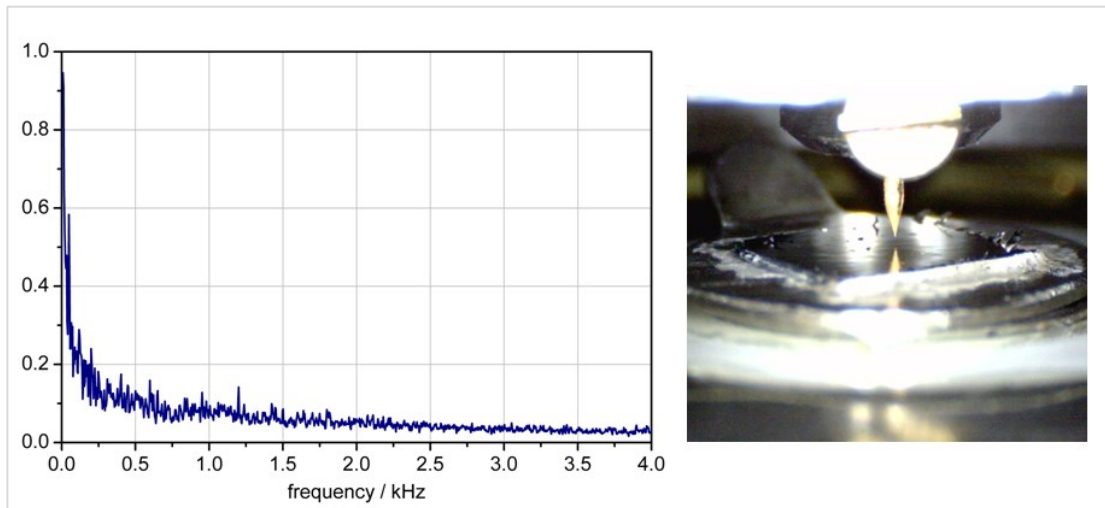


Abb. 3-14: Analyse der Signalgüte im Tunnelkontakt. Links: FFT des gemessenen Tunnelstroms bei nahezu deaktivierter Abstandsregelung (Start-Settings: $I_T = 200$ pA, $U_T = 10$ mV). Rechts: Kameraansicht der STM-Spitze, unmittelbar vor Tunnelkontakt mit der Graphitoberfläche.

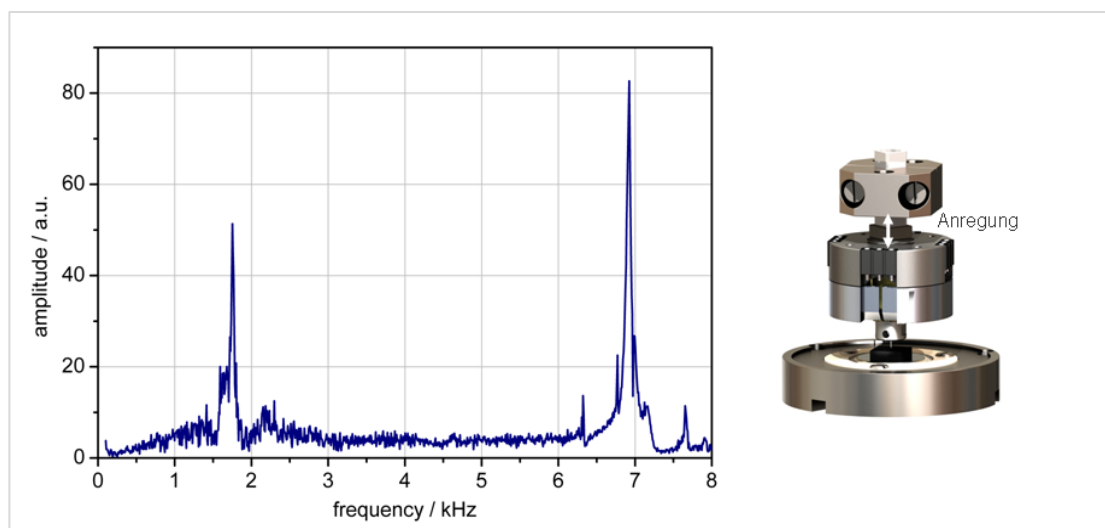
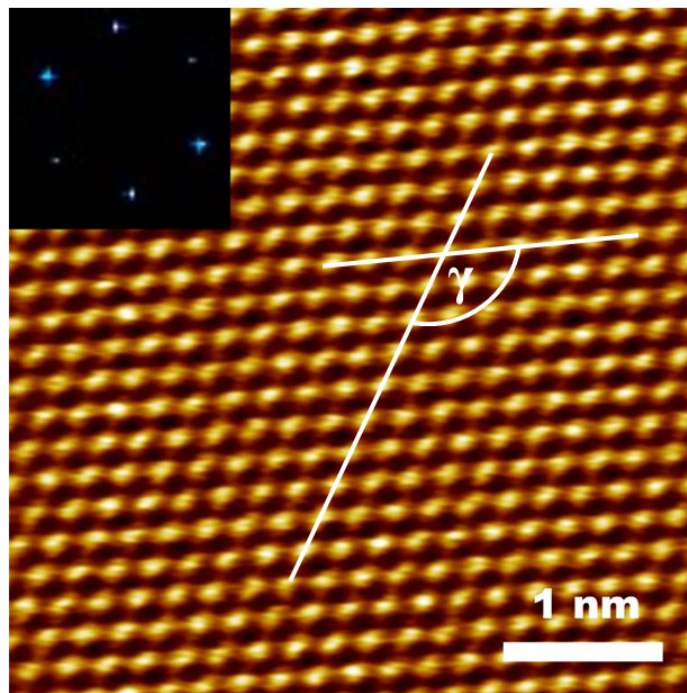


Abb. 3-15: Mechanische Resonanzen des Mikroskops LS-SPM. Links: Mittels Lock-In Technik gemessene Übertragungsfunktion bei mechanischer Anregung. Rechts: Schematische Darstellung der erzwungenen Anregung; im Tunnelkontakt (STM-Spitze mit HOPG) und bei deaktivierter Abstandsregelung wird der Piezo des Nanopositionierers (bei variierender Frequenz) mit einer sinusförmigen Spannungsamplitude angeregt.

3.2.2.3 Qualität der rastertunnelmikroskopischen Abbildung

Die Leistungsfähigkeit des *LS-SPM* wurde anhand rastertunnelmikroskopischer Abbildungen einer kristallinen Referenzprobe (HOPG, *vgl. Kap. 2.6.5.1*) demonstriert. Bei Raumtemperatur und Normaldruck wurde die Graphit(0001)-Oberfläche mit einem geschnittenen Platin/Iridium-Draht ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) als STM-Spitze abgebildet.

Die in **Abb. 3-16** dargestellte STM-Topographie zeigt atomare Auflösung und belegt die hohe Driftstabilität des *LS-SPM*. Insbesondere bei starker Vergrößerung, d.h. sehr kleinen Scanfeldern ($< 10 \text{ nm}$), würde thermisch bedingte Drift zu Abbildungsartefakten führen. Dabei würden die Atomreihen entlang einer bestimmten kristallographischen Richtung nicht linear verlaufen und auch der eingeschlossene Winkel zwischen zwei kristallographisch definierten Richtungen würde signifikant vom realen Wert abweichen. Die abgebildete STM-Topographie weist hingegen keines der beiden driftbedingten Artefakte auf; die Atomreihen erscheinen perfekt linear und der eingeschlossene Winkel $\gamma = 120,3^\circ$ entspricht mit hoher Präzision dem Erwartungswert von 120° . Das geringe Hintergrundrauschen in der STM-Aufnahme bestätigt nochmals die ausgezeichnete Signalabschirmung.



*Abb. 3-16: Rastertunnelmikroskopische Abbildung einer Graphit(0001)-Oberfläche (HOPG). Die atomar aufgelöste STM-Topographie mit linearen Atomreihen und einem präzisen eingeschlossenen Winkel (γ) demonstriert die hohe Driftstabilität des *LS-SPM*. (Parameter: $U_T = +10 \text{ mV}$; $I_T = +1,47 \text{ nA}$; 220 nm/s ; $26,2 \text{ s/Bild}$. Einschub links oben: 2D-FFT der rastertunnelmikroskopischen Abbildung.)*

3.2.3 Aufbau zur Abschirmung vor externen Störquellen

Infolge der ausgeprägten Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Sonde-Probe-Abstand reagieren Raster-Sonden-Mikroskope mitunter empfindlich auf mechanische Anregung (verursacht durch Trittschall, Straßenverkehr, Gebäudeschwingungen, etc.). Eine effiziente Schwingungsentkopplung ist daher ebenso wichtig wie die Auswahl eines geeigneten Aufstellortes (hier: Keller). Wie bereits in **Kap. 2.5.1** gezeigt, ist (aufgrund der Gesamtübertragungsfunktion) eine mehrstufige Schwingungsdämpfung von Vorteil. Ein luftgedämpfter optischer Tisch^[49] dient als erste Stufe für die Schwingungsisolierung des *LS-SPM*. Zusätzlich wurde ein Aufbau zur Abschirmung vor externen Störquellen angefertigt, der das Mikroskop über eine wirbelstromgedämpfte Federaufhängung nochmals schwingungsentkoppelt (*siehe Abb. 3-17, a*).

Für die Basis wurde, in Anlehnung an das Design von Stadler^[23], eine massive Aluminium-Platte (300 mm x 260 mm x 15 mm) verwendet. Eine (mit Akustik-Schaumstoff innenverkleidete) Haube aus abschirmendem μ -Metall schützt das *LS-SPM* vor akustischen Schwingungen und elektromagnetischen Felder. Der ursprüngliche Aufbau mit Elastomer-gedämpftem Plattenstapel bot keine ausreichende Entkopplung (u.a. eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Trittschall). Die neu entwickelte, auf einem wirbelstromgedämpften Feder-Masse-System basierende Schwingungsentkopplung hat sich in der Praxis als sehr effektiv erwiesen.

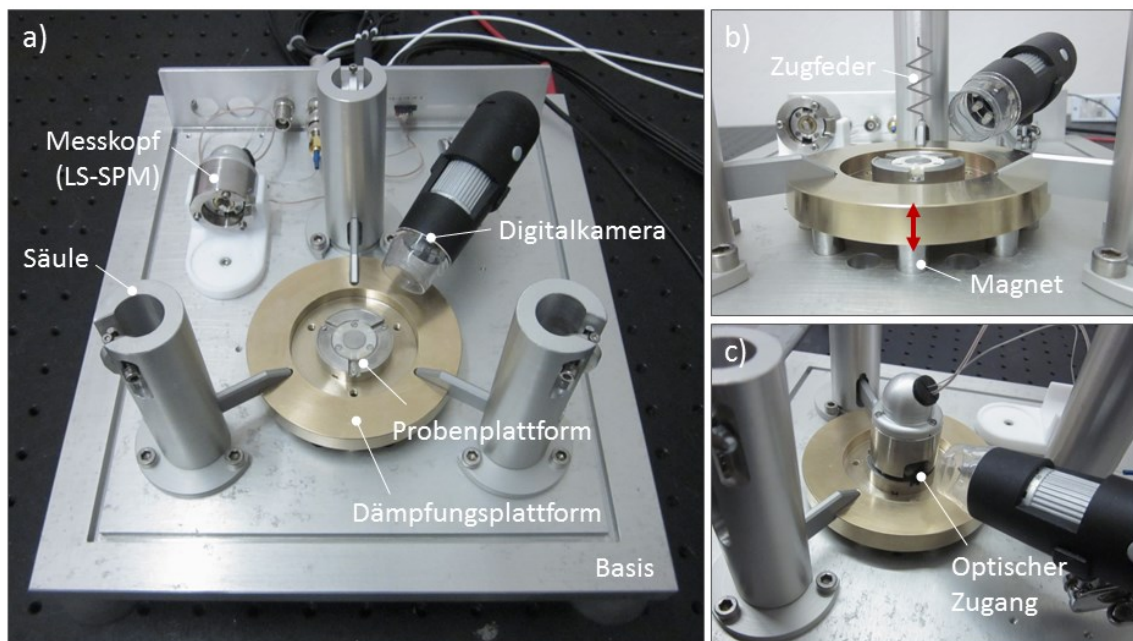


Abb. 3-17: Aufbau zur Abschirmung externer Störquellen. a) Für den Proben- und Sondenwechsel wird das Mikroskop in einer Halterung fixiert. b) Die Dämpfungsplattform (Kupferplatte) ist über Ausleger an drei (in den Säulen integrierten) Federn befestigt. Bei einer Relativbewegung wird die Kupferplatte durch eingelassene Permanentmagnete in der Basis wirbelstromgedämpft. c) Erst durch Aufsetzen des Messkopfs wird die Schwingungsdämpfung aktiviert. Die Sonden-Annäherung kann mittels integrierter Digitalkamera überwacht werden.

Die Dämpfungsplattform, eine massive Kupferplatte (\varnothing 100 mm x 10 mm, *siehe Abb. 3-17*) mit rückseitigen Einlässen (15 Bohrungen, \varnothing = 12 mm), hängt frei schwingend an drei Zugfedern, die höhenregulierbar in drei Säulen befestigt sind. Eingepresste Permanentmagnete (Z10 x 20Cr-

N35)^[116] in der Basis reichen berührungsfrei in die rückseitigen Bohrungen hinein und induzieren bei einer Relativbewegung der Kupferplatte Wirbelströme, die eine dosierte Dämpfung bewirken. Die Probenplattform ist fest auf der Dämpfungsplattform verschraubt. Für die Präparation der Probe ist die Dämpfungsplattform standardmäßig über die Vorspannung der Zugfedern arretiert. Erst durch das zusätzliche Gewicht beim Aufsetzen des *LS-SPM*-Messkopfs wird das System freigegeben und so die Schwingungsdämpfung aktiviert. Der Dämpfungsgrad kann durch eine veränderbare Anzahl von Permanentmagneten in der Basis variiert werden. Durch experimentelle Versuche wurde die optimale Anzahl (9 Magnete) ermittelt und darauf geachtet, dass es nicht (infolge einer zu starken Dämpfung) zu einer Kopplung zwischen Dämpfungsplattform und Basis kommt.

Da Störfrequenzen erst oberhalb eines Faktors $\sqrt{2}$ der Eigenfrequenz (Übertragungsfaktor < 1) gedämpft werden (*vgl. Kap. 2.5.3*), wurde eine möglichst geringe Eigenfrequenz des Feder-Masse-Systems angestrebt. Niedrige Eigenfrequenzen lassen sich über kleine Federkonstanten und eine hohe Masse erzielen (*vgl. Kap. 2.5.2*). Es wurde eine iterative Anpassung vorgenommen, bis die drei Federn das anhängende Gewicht ohne plastische Verformung tragen und die Federlänge die geometrischen Aspekte (begrenzte Bauhöhe) erfüllt. Die ausgewählte Zugfeder (*Fa. Gutekunst, Art. Z-015Hi*)^[117] hat eine Federkonstante von 43 N/m und kann eine Maximallast von 225 g (entspricht ca. 2,2 N) tragen. Die darauf abgestimmte Masse (Dämpfungsplattform inklusive Probenplattform und Messkopf) beträgt 650 g. Mit den drei parallel geschalteten Federn resultiert daraus eine Eigenfrequenz des Feder-Masse-Systems von $f = 2,24$ Hz (*vgl. Kap. 2.5.2*).

Zur Vermeidung der Einkopplung mechanischer Schwingungen wurden für die Steuerleitungen sehr dünne Kupferdrähte ($\varnothing = 0,1$ mm) und für die Signalleitungen hochflexible Koaxialkabel^[118] verwendet. Um ein Übersprechen zu vermeiden, wurden Signal- und Steuerleitungen konsequent räumlich voneinander getrennt. Für eine bestmögliche elektromagnetische Abschirmung wird das Messsignal (Tunnelstrom) an der Probenplattform abgegriffen und auf sehr kurzem Wege zum Transimpedanzverstärker (*Femto Stromverstärker LCA-4K-1G*)^[119] an der Basisunterseite geführt. Dieser ist zusätzlich mit einem abschirmenden Gehäuse aus μ -Metall (*siehe Abb. 3-18, Bild c*) verkleidet.

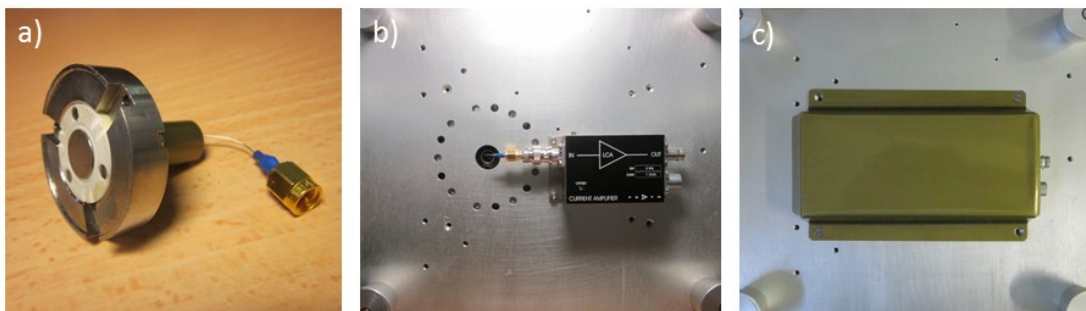


Abb. 3-18: Maßnahmen zur elektromagnetischen Abschirmung. a) Probenplattform mit kurzer und gut geschirmter Signalleitung. b) Der Transimpedanzverstärker ist an der Unterseite der Basis (in der Nähe der Probenplattform) angebracht und mit einem abschirmenden Gehäuse (c) verkleidet.

3.2.4 NC-AFM-Sonde für Raster-Kraft-Mikroskopie

Das *LS-SPM* erlaubt die Aufnahme einer Sonde für berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (NC-AFM, **vgl. Kap. 2.4.3.2**). Mittels Quarzstimmgabel-basierter NC-AFM-Technik können so auch elektrisch-isolierende Proben mit hoher Auflösung abgebildet werden. Bei der Implementierung der piezoelektrischen Quarz-Stimmgabel (engl.: Tuning Fork; TF) konnte maßgeblich von der Expertise der *attocube systems AG*^[20] profitiert werden.

Aufgrund der höherfrequenten Messsignale (ca. 40 kHz) erfordert der NC-AFM-Betrieb eine exzellente Signalschirmung (entscheidend: SNR, *siehe folgend*). Für die komplexe NC-AFM-Sonde werden außerdem zusätzliche elektrische Kontakte an der Sonden-Aufnahme zur Anregung der TF und für die Detektion des Messsignals benötigt. Entsprechend wurden bereits bei der Gestaltung des *LS-SPM* (**vgl. Kap. 3.2.1**) die Signalführung, die elektrische Kontaktierung und der Platzbedarf für die Aufnahme der NC-AFM-Sonde berücksichtigt.

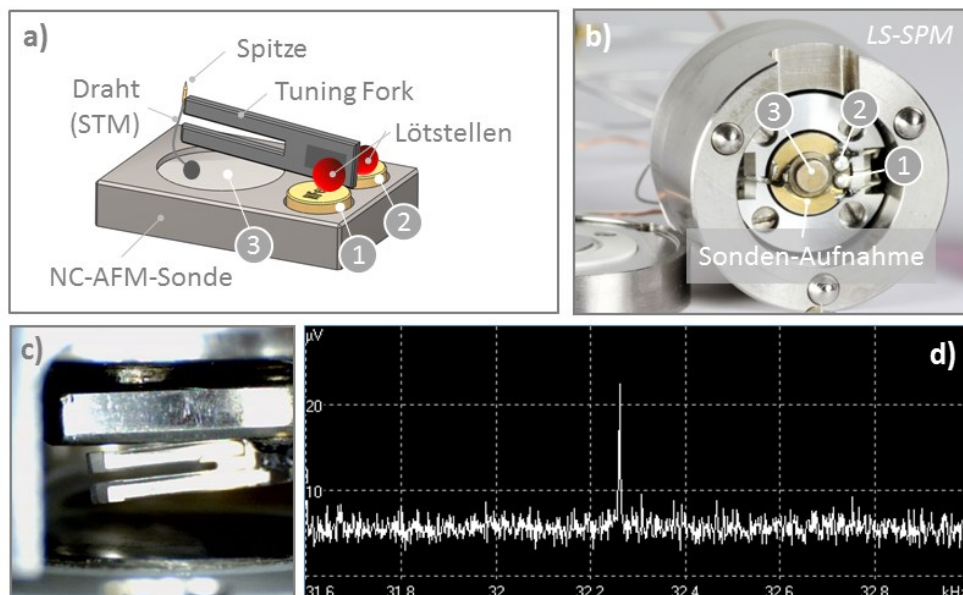


Abb. 3-19: Sonde für berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie. a) Darstellung der NC-AFM-Sonde mit aufgelöteter Tuning Fork (TF) und elektrischen Kontakten (1: TF-Anregung, 2: NC-AFM-Signal, 3: STM-Signal). b) Die NC-AFM-Sonde wird über drei Magnete an der Sondenaufnahme des *LS-SPM* fixiert. c) Kameraansicht der im *LS-SPM* installierten NC-AFM-Sonde. d) Fourier-transformiertes Signal ohne elektrische Anregung (schmalbandige Resonanz: thermisch angeregte Eigenmoden der TF; Grundlinie: weißes Rauschen).

Für die NC-AFM-Sonde (**siehe Abb. 3-19, a**) wird eine handelsübliche piezoelektrische Quarz-Stimmgabel (Eigenfrequenz 32,8 kHz) verwendet. Die (entkapselte) TF wird auf eine Halterung gelötet und einer beiden Zinken mit einer feinen Spitze (geätzter Wolframdraht, $\varnothing = 0,1$ mm) funktionalisiert. Diese wurde möglichst klein gehalten, damit die Eigenmoden der Stimmgabel (durch die zusätzliche Masse) nicht zu stark verändert werden. Optional kann die Spitze über einen fadendünnen Draht ($\varnothing = 0,02$ mm) elektrisch kontaktiert werden, um bei der rasterkraft-mikroskopischen Abbildung zusätzlich auch rastertunnelmikroskopische Information zu erhalten. Die NC-AFM-Sonde wird magnetisch an der Sonden-Aufnahme des *LS-SPM* (**siehe Abb. 3-19, c**) fixiert und dabei zugleich elektrisch kontaktiert.

Die Anregung der TF erfolgt elektrisch über einen digitalen Signalgeber (externer Schaltkreis). Das detektierte NC-AFM-Signal (Schwingungsamplitude bzw. -phase) wird anhand eines Transimpedanz-Verstärkers (Modell: DLPCA200, $\times 10^7 \text{ V/A}$)^[119] in eine weniger empfindliche Analogspannung gewandelt. Entscheidend wie auch limitierend für die Qualität der NC-AFM-Daten ist das Signal-Rausch-Verhältnis (engl.: Signal to Noise Ratio; SNR). Deswegen wurden bereits im Vorfeld mehrere Messreihen durchgeführt, bei denen durch Längenvariation der Signalleitung (zwischen einer gekapselten TF und dem Transimpedanz-Wandler) der Einfluss auf das SNR untersucht wurde. Die Experimente ergaben, dass mit zunehmender Signalleitungslänge das weiße Rauschen ansteigt, während die Stärke des Messsignals nahezu gleichbleibt. Bei einer Signalleitung von 1000 mm ist das SNR dennoch akzeptabel (ca. 350%). Als kritisch hingegen haben sich Steckverbindungen in der Signalleitung zwischen TF und Transimpedanz-Wandler erwiesen. Für die Bewertung des SNR bei installierter NC-AFM-Sonde wurde zunächst ein Frequenzspektrum ohne externe (elektrische) Anregung aufgezeichnet (*siehe Abb. 3-19, d*).

Nach der Ermittlung der Resonanzkurve wurden erste NC-AFM-Testmessungen durchgeführt. Gemessen wurde bei frequenz-modulierter Regelung (FM-AFM), d.h. unter Konstanzhaltung der (durch Spitze-Probe-Wechselwirkungen bedingten) Eigenfrequenzverschiebung Δf mit Hilfe einer Phasenregelschleife (engl.: Phase Locked Loop; PLL). Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen (*siehe Abb. 3-20*) belegen ein hohes Auflösungsvermögen (lateral: $< 10 \text{ nm}$, vertikal: $< 0.1 \text{ nm}$). Abgebildet wurde unter anderem die nanostrukturierte Oberfläche einer delaminierten DVD (Polycarbonat-Scheibe). NC-AFM-Aufnahmen einer Probe aus Strontium-Titanat mit deutlich abgebildeten monoatomaren Stufen bestätigen eine sehr hohe (vertikale) Auflösung.

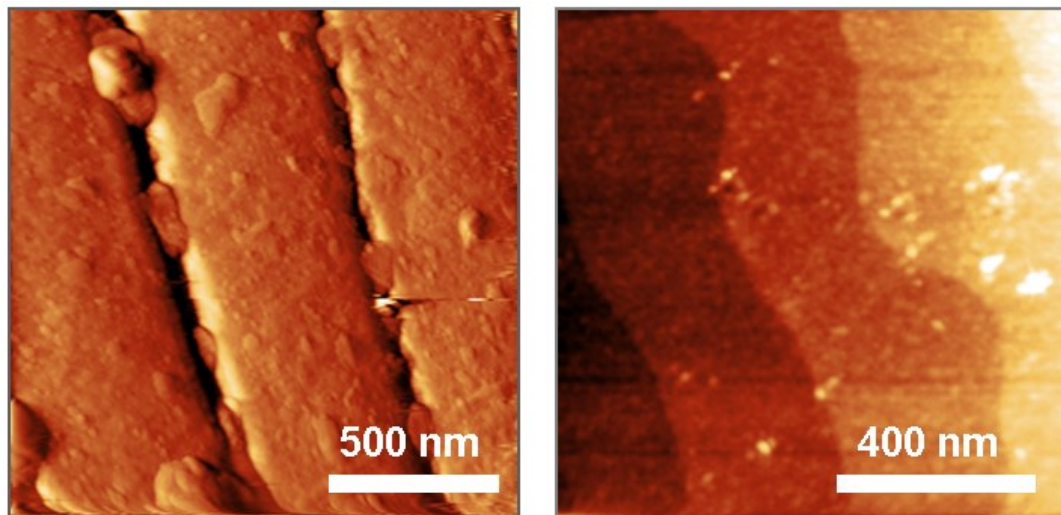


Abb. 3-20: NC-AFM-Aufnahmen mittels piezoelektrischer Quarz-Stimmgabel. Links: Oberfläche einer delaminierten DVD (nanostrukturierte Polycarbonat-Scheibe, farbcodierte Darstellung der Regelabweichung, Parameter: $U_{\text{exc}} = +5 \text{ mV}$, $\Delta f = +100 \text{ mHz}$, 397 nm/s , 1963 s/Bild). Rechts: Topographie einer Strontium-Titanat-Probe mit deutlich abgebildeten monoatomaren Stufen (farbcodierte Darstellung der Stellgröße Z , Parameter: $U_{\text{exc}} = +5 \text{ mV}$, $\Delta f = +120 \text{ mHz}$, 350 nm/s , 1486 s/Bild).

3.3 Raster-Sonden-Mikroskop für UHV und tiefe Temperaturen

3.3.1 Ultrahochvakuum-Anlage

Das rastertunnelmikroskopische Abbilden oberflächenadsorbierter Moleküle erfordert hohe Qualitätsansprüche an Sonde und Substrat. Kontaminationen durch Fremdatome können STM-Experimente ungewollt beeinflussen. Deshalb ist das Arbeiten in einer kontaminationsarmen Umgebung mit reproduzierbaren Bedingungen von großem Vorteil. Ideale Bedingungen lassen sich in einer Ultrahochvakuum-Anlage (bei niedrigen Drücken und einer damit einhergehenden geringen Teilchenzahldichte, **vgl. Kap. 2.7.1**) realisieren. STM-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) bedürfen eines höheren apparativen und präparativen Aufwands, bieten jedoch viele Vorzüge. Beispielsweise lassen sich unter UHV-Bedingungen viele interessante Experimente an reaktiven bzw. kontaminationsempfindlichen Proben durchführen. Aufgrund der wasserdampf-armen Umgebung ist zudem der Betrieb eines Kryostaten möglich (kein störendes Kondensieren). Begünstigt durch die eingeschränkte thermische Fluktuation bei tiefen Temperaturen (engl.: Low Temperature; LT) und die geringe Teilchenzahldichte im UHV lassen sich (durch Deposition) auch Einzelmolekülexperimente realisieren. Darüber hinaus besteht aufgrund der stark reduzierten thermischen Drift bei tiefen Temperaturen die Anwendungsmöglichkeit der Tunnelspektroskopie.

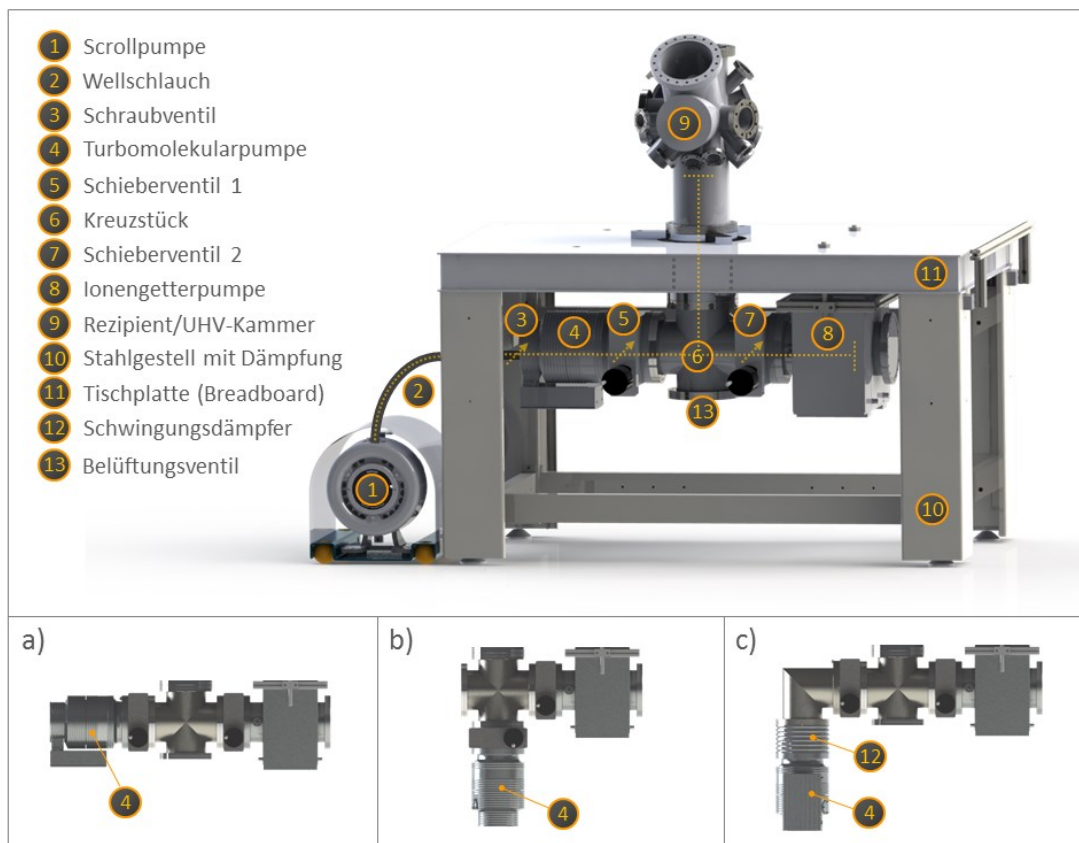


Abb. 3-21: Ultrahochvakuum-Anlage mit Schwingungsisolierung. Pumpenanlage und Rezipient sind mit dem luftgedämpften Breadboard des optischen Tisches verschraubt. Die vibrationsbehaftete Vorpumpe ist extern angeordnet und über einen flexiblen Well Schlauch mit der Pumpenanlage verbunden. Die Turbomolekularpumpe kann in unterschiedlichen Einbaulagen (a-c) montiert werden. (Fotorealistische Darstellung mit SolidWorks).

Die UHV-Anlage ist in **Abb. 3-21** dargestellt und umfasst die UHV-Kammer (den „Rezipienten“) inklusive einer vorgeschalteten, mehrstufigen Pumpenanlage (**vgl. Kap. 2.7.2**); eine Scrollpumpe (TriScroll 300)^[120] als mechanische Vorpumpe, eine kinetische Turbomolekularpumpe (TURBOVAC MAG W 600 iP)^[121] und als vibrationsfreie UHV-Haltepumpe eine kombinierte Ionengetterpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe (IGP/TSP, TiTanTM 300L)^[122]. Zur Isolation gegen externe, mechanische Schwingungen (z.B. bedingt durch Trittschall) ist die gesamte UHV-Anlage an einem optischen Tisch^[49] (Maße in mm: 1500 x 900) verschraubt. Die verwindungssteife Tischplatte mit Lochmuster (engl.: Breadboard, *Pos. 11*) liegt auf einem massiven Stahlgestell (*Pos. 10*) und wird zur Schwingungsdämpfung mit Hilfe pneumatischer Dämpfer angehoben („geflutet“). Um eine Schwingungeinkopplung zu vermeiden, ist die vibrationsbehaftete Vorpumpe (*Pos. 1*) extern angeordnet und über einen flexiblen Wellschlauch (*Pos. 2*) mit der Anlage verbunden. Diese Maßnahmen waren wichtig, da bei STM-Experimenten Distanzen von wenigen Ångström (10^{-10} m) gemessen werden und sich folglich kleinste Vibrationen nachteilig auf die Qualität der Messung auswirken können.

Der Massenschwerpunkt der UHV-Anlage wurde (mit geringer Hebelwirkung für eine optimal arbeitende Schwingungsdämpfung) zentrisch und direkt unterhalb des Breadboards konzentriert. Der Rezipient (*Pos. 9*) befindet sich in Arbeitshöhe und ist über ein Adapterstück (DN 160 mm x 190 mm), welches durch eine Aussparung ($\varnothing = 200$ mm) im Breadboard hindurchreicht, mit der untertischseitig montierten Pumpenanlage verbunden. Ein innovatives Bauteil (Kreuzstück, *Pos. 6*) erlaubt Erweiterungen und eine variable Anbringung der Turbomolekularpumpe. Dadurch konnte u.a. deren ideale (schwingungsreduzierte) Einbaulage analysiert werden (**siehe Abb. 3-21, b**). Die Einbindung zusätzlicher schwingungsdämpfender Elemente (*Pos. 12*) ist ebenfalls möglich.

Der **Betrieb** der UHV-Anlage lässt sich in „Evakuieren, Präparieren, STM-Testmessungen, hochaufgelöste Experimente und Belüften“ unterteilen. Gesteuert werden die verschiedenen Betriebsarten durch das Separieren bestimmter Anlagenbereiche mit Hilfe von Ventilen. Das **Evakuieren** der Anlage beginnt mit der Vorpumpe (Scrollpumpe, *Pos. 1*) und nachgeschalteter Turbomolekularpumpe (TMP, *Pos. 4*). Alternativ dazu kann ein kombinierter Pumpenstand (Membranpumpe mit kleiner TMP) als Vorpumpe verwendet werden. Für ein effizientes Evakuieren hat es sich als praktisch erwiesen, die leistungsfähige Scrollpumpe bei hinreichend geringem Vordruck über eine Ventilschaltung (*Pos. 3*) durch einen laufruhigeren Vorpumpenstand zu ersetzen. Die Ionengetterpumpe (*Pos. 8*) ist zunächst über ein Schieberventil (*Pos. 7*) von der Hauptkammer separiert und wird erst bei Drücken von $< 10^{-7}$ mbar hinzugeschaltet. Um Desorptionsprozesse zu beschleunigen, kann die gesamte UHV-Anlage (unter fortwährendem Evakuieren) mittels Heizbänder und Heizmatten (über mehrere Tage bei ca. 130°C) ausgeheizt werden, bis der gewünschte Minimaldruck erreicht ist.

Einfache **Testmessungen** lassen sich bei inaktiver Schwingungsdämpfung (d.h. bei ungedämpft aufliegender Tischplatte) und bei aktiven mechanischen Pumpen durchführen. Da das „Fluten“ der Tischplatte ein vollständiges Herunterfahren der (erschütterungssensiblen) Turbomolekularpumpe erfordert und dieser Prozess bis zu drei Stunden beanspruchen kann, bringt die Option einfacher Testmessungen (bei ungeflutetem optischen Tisch) große Zeitersparnis. Für hochaufgelöste **STM-Experimente** werden (nach dem Schließen von *Pos. 3* und *Pos. 5*) alle mechanisch arbeitenden Vakuumpumpen heruntergefahren. Das Ultrahochvakuum wird dann allein durch die

vibrationsfreien, gasbindenden Vakuumpumpen (IGP und TSP) aufrechterhalten und der optische Tisch zur Schwingungsisolation geflutet. **Präparationsarbeiten** mit dosiertem Gaseinlass (wie z.B. Sputtern) und Aufdampfprozesse mit hoher Aufdampftrate werden bei aktiven mechanischen Pumpen und separierter Ionengetterpumpe durchgeführt. Das **Belüften** (durch das Einleiten von Stickstoff über ein zusätzliches Ventil) erfolgt nach Abschaltung aller mechanischen Pumpen und unter vollständiger Separation des Rezipienten (Pos. 5 und Pos. 7 geschl.). Diese Vorgehensweise verhindert, dass beim Belüftungsvorgang Pumpenabrieb oder sonstige Kontaminationen in den Rezipienten gesogen werden.

Die UHV-Anlage erzielt einen Minimaldruck, der bis in die Größenordnung von 10^{-11} mbar hineinreicht und dadurch eine Teilchenzahldichte von weniger als 10^6 Teilchen/cm³ aufweist (zum Vergleich: bei Normaldruck von etwa 1 bar beträgt die Teilchenzahldichte 10^{19} Teilchen/cm³). Die nahezu kontaminationsfreie Umgebung mit exakt definierten Bedingungen bietet (in Kombination mit einer effektiven Schwingungsisolation) ideale Voraussetzungen für besonders anspruchsvolle, reproduzierbare und hochaufgelöste STM-Experimente.

3.3.2 Rezipient für UHV-Experimente

Der Rezipient – eine aus Edelstahl (1.4404/316L)^[107] gefertigte UHV-Kammer (Maße des Hauptrohres in mm: DN 160 x 520) – verfügt über präzise angeordnete Flansche für die Anbringung unterschiedlichster Anbauteile (*siehe Abb. 3-22*). Anwendungsbestimmt sind einige der Flansche fest verschweißt, andere hingegen können vor dem Verschrauben ausgerichtet werden (bezeichnet als „drehbare“ Flansche). Es wurden ausschließlich CF-Flansche nach ISO 3669 (mit Schneidkante und Kupferdichtung) verwendet.

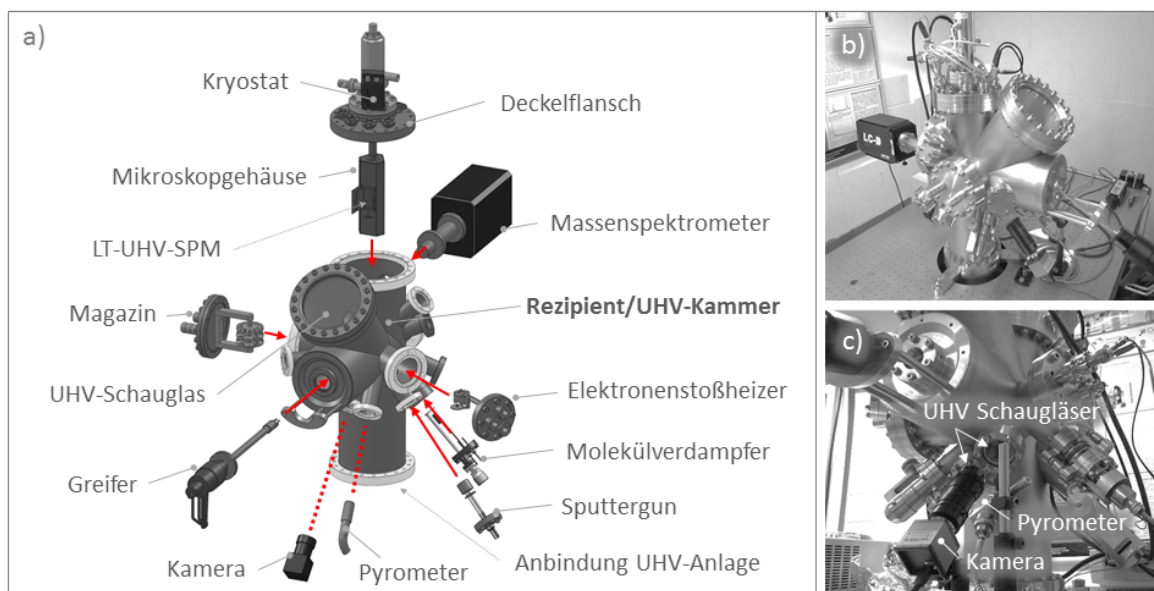


Abb. 3-22: Rezipient für UHV-Experimente. a) Rezipient (UHV-Kammer) mit diversen Flanschanbindungen (Explosionsansicht, „drehbare“ Flansche sind weiß dargestellt). b) Seitliche Ansicht des installierten Rezipienten. c) Digitalkamera und Pyrometer (beide extern angeordnet) zeigen über transparente UHV-Schaugläser ins Kammerinnere (Perspektive: v. unten rechts).

Der Deckelflansch (CF-DN 160) dient der Installation des Kryostaten samt Mikroskopgehäuse. Dieses doppelwandige Strahlungsschild (**vgl. dazu Kap. 3.3.3**) wird am „Kaltfinger“ des Kryostaten montiert und ragt damit von oben in den Rezipienten hinein. Ein auf der Bedienerseite installiertes UHV-Schauglas (CF-DN 160) gewährt einen guten Einblick in den Rezipienten (erforderlich für die manuelle Manipulation mittels mechanischem Greifer, **siehe Kap. 3.3.6.1**). Auf der Rückseite des Rezipienten ist ein Flansch für die Installation eines Massenspektrometers (Restgasanalysator, Dycor LC-D100M)^[123] vorgesehen. Zahlreiche weitere (CF-DN 100 und CF-DN 60) Flansche dienen der Anbringung von Magazin, Elektronenstoßheizer, Sputtergun sowie den Molekülverdampfern und erlauben nachträgliche Erweiterungen (z.B. die Installation einer Vakuumschleuse).

Gruppen bestimmter Flansche zeigen jeweils (mit einer gedachten Verlängerung ihrer Achse) auf einen gemeinsamen Fokuspunkt innerhalb des Rezipienten. Das Mikroskop ist beispielsweise so angeordnet, das einer dieser Fokuspunkte auf den „Kontaktpunkt“ zwischen Sonde und Probe fällt. Mit Hilfe einer extern angebrachten Digitalkamera kann (über ein UHV-Schauglas) so die Sonden-Annäherung visuell überwacht werden. Auf den Kontaktpunkt sind ebenfalls mehrere Molekülverdampfer obstruktionsfrei (**vgl. Kap. 3.3.6.4**) ausgerichtet. Diese Anordnung ermöglicht eine Molekülabscheidung auf die im *LT-UHV-SPM* eingekühlte Probe und sogar während des rastertunnelmikroskopischen Abbildens. Die Ausrichtung dreier Flansche auf einen weiteren Fokuspunkt ermöglicht eine kombinierte Probenpräparation (Sputtern/ Heizen, **vgl. Kap. 3.3.6.3**) ohne Transfer der Probe und die simultane Überwachung der Probertemperatur (über ein IR-transparentes UHV-Schauglas) mit Hilfe eines extern installierten Pyrometers.

3.3.3 Mikroskopgehäuse mit Kryostat-Anbindung

Thermische Energie bewirkt eine erhöhte Mobilität von Atomen und Molekülen auf der Substratoberfläche. Die temperaturbedingte Diffusion und auch thermische Drift erschweren das rastertunnelmikroskopische Abbilden und die Interpretation der Ergebnisse. Um diese Effekte zu minimieren, kann das *LT-UHV-SPM* eingekühlt und bei tiefen Temperaturen betrieben werden. Dafür wird ein Durchfluss-Kryostat (Modell: Helitran® LB-3T)^[110] verwendet, der in einem offenen Kreislauf, d.h. ohne Rückführung des Kühlmittels, betrieben wird (**vgl. Kap. 2.8.2**).

Zur Reduzierung des durch Strahlung verursachten Wärmeeintrags und für die Wärmeableitung ist das Mikroskop von einem Gehäuse – ein doppelwandiges Strahlungsschild aus poliertem OFHC-Kupfer – umgeben (**siehe Abb. 3-23**). In Anlehnung an einen von Stipe et al.^[24] vorgeschlagenen Aufbau ist das innere Strahlungsschild mit dem Kaltfinger des Kryostaten verbunden, das Äußere mit dessen Vorstufe. Das Mikroskop hängt (zur Schwingungsisolation) an drei Federn und kann über einen Mechanismus an das innere Strahlungsschild gekoppelt werden (Arretierung, **vgl. Kap. 3.3.5**). Bei aktiver Kühlung erfolgt der Wärmefluss dann vom Mikroskop über das innere Strahlungsschild zum Kaltfinger. Das mit der Vorstufe verbundene, äußere Strahlungsschild nimmt dabei in etwa die Temperatur des verdampften Kühlmittels ein, die deutlich oberhalb der des Kaltfingers liegt. Dadurch entsteht eine gestufte Temperaturabsenkung, die den Temperaturgradienten zwischen (eingekühltem) Mikroskop und (raumtemperiertem) Rezipienten reduziert. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit des OFHC-Kupfers (**vgl. Tabelle A-1 im Anhang**)

und der guten Kühlleistung des Kryostaten ist eine effiziente Wärmeabfuhr gegeben. Die sich am Mikroskop einstellende Temperatur hängt maßgeblich vom verwendeten Kühlmittel ab (flüssiger Stickstoff; LN_2 ca. 80 K, flüssiges Helium; LHe ca. 10 K).

Für rastertunnelmikroskopische Experimente wird das Mikroskop entarretiert und damit vom inneren Strahlungsschild entkoppelt. Um das System temperaturstabil zu halten, wurden mehrere Maßnahmen zur Minimierung von Wärmeeintrag (bedingt durch Wärmestrahlung und -leitung) getroffen: Das Gehäuse ist weitestgehend geschlossen gestaltet und die benötigten Einlässe (In situ-Bedampfung und Überwachung der Sonden-Annäherung) minimal gehalten. Der Zugang zum Mikroskop für den Sonden- und Probenwechsel erfolgt über magnetisch verschließbare Türen. Um das Reflexionsvermögen zu erhöhen und dadurch den Wärmeeintrag (durch die Absorption einfallender Strahlung) zu verringern, ist das Gehäuse an der Außenseite poliert. Eine etwaige Wärme(ein)leitung über die elektrischen Zuleitungen des Mikroskops wird durch deren sorgfältige thermische Ankerung unterbunden (*siehe Abb. 3-23, d*). Außerdem wurde auf kleine Querschnittsflächen und eine geringe Wärmeleitfähigkeit der Kabel geachtet. Entsprechend sind alle Steuerleitungen aus dünnen Edelstahldrähten ($\varnothing = 0,25$ mm inkl. Kapton-Isolierung) angefertigt. Für die Signalleitungen wurden hochflexible Koaxialkabel geringen Querschnitts (Größenbezeichnung: AWG38/7, Aluminium-Innenleiter $\varnothing = 0,12$ mm)^[118] verwendet.

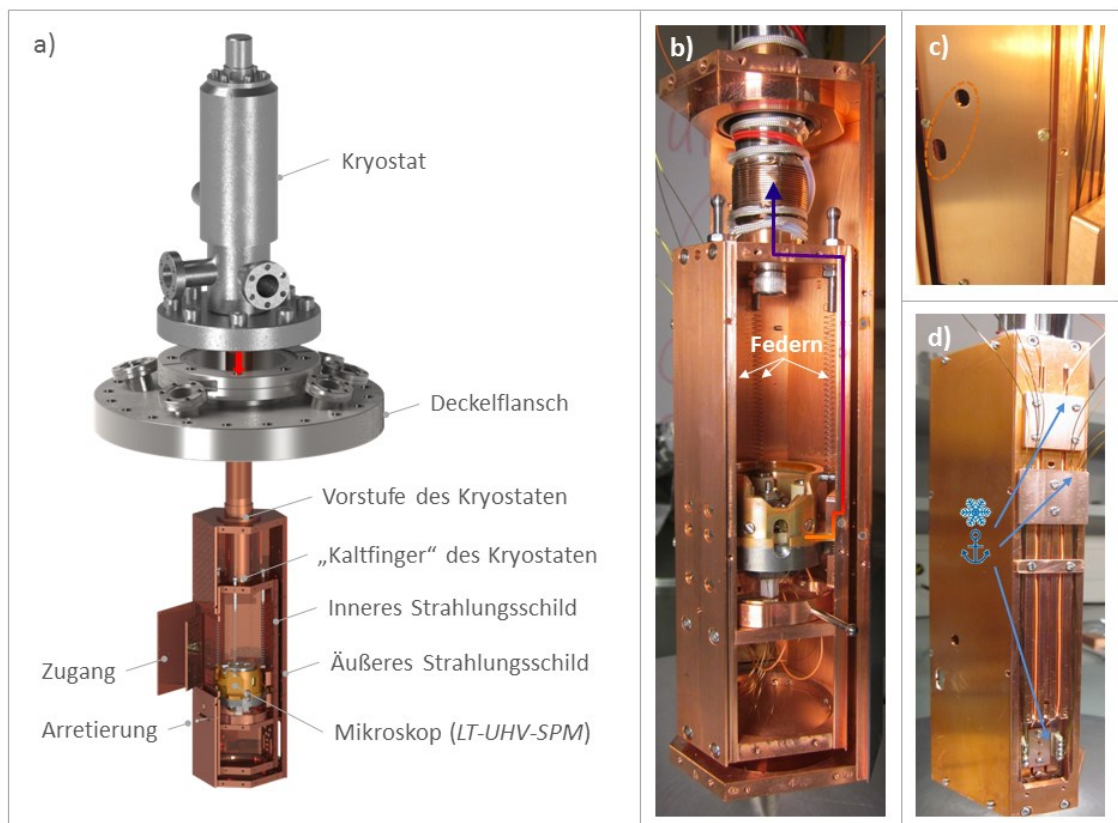


Abb. 3-23: Mikroskopgehäuse mit Kryostat-Anbindung. a) Teiloffene (fotorealistische) Darstellung des doppelwandigen Strahlungsschildes. b) Vorderer Ansicht des teilmontierten Gehäuses mit arretiertem Mikroskop; der Pfeil kennzeichnet den Wärmefluss über das innere Strahlungsschild hin zum Kaltfinger des Kryostaten. c) Strahlungsschild mit seitlichen Einlässen für die Molekülabscheidung. d) Thermische Ankerung der elektrischen Zuleitungen an der Rückseite des Gehäuses.

3.3.4 Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops *LT-UHV-SPM*

3.3.4.1 Design und Funktion

Die Anfertigung einer UHV-kompatiblen und tieftemperaturgeeigneten Mikroskop-Variante, nachfolgend als *LT-UHV-SPM* (**L**ow **T**emperatur-**U**ltra **H**igh **V**acuum-**S**canning **P**robe **M**icroscope) bezeichnet, basiert auf der Entwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops *LS-SPM* (**Kap. 3.2**). Als Gestaltungsgrundlage dient eine von Besocke^[21] vorgeschlagene STM-Architektur, welche bereits bei anderen Aufbauten^[24,25] erfolgreich umgesetzt wurde.

Das Design des *LT-UHV-SPM* ist **Abb. 3-24** dargestellt. Der Proben­träger wird (mit der Probe nach unten zeigend) von drei Röhrenpiezos gestützt, die in rotationssymmetrischer Anordnung auf der Grundplatte des Mikroskops angebracht sind. Die Rastereinheit – ein Röhrenpiezo gleicher Bauart – ist auf dem (umgestalteten) Transporttisch des zentral angeordneten Nanopositionierers (modifizierter ANPz50, **vgl. Kap. 3.1.4**) installiert. Anders als bei dem ursprünglichen Prinzip nach Frohn^[112] erfolgt die Sonden-Annäherung des *LT-UHV-SPM* nicht über die äußeren Röhrenpiezos (d.h. durch die Translation der Probe, **vgl. Kap. 3.1.1**), sondern durch das vertikale Verfahren der Rastereinheit mit Hilfe des Nanopositionierers. Durch die schnelle und besonders zuverlässige automatische Annäherung wird hier eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem herkömmlichen Prinzip erzielt. Auch die aufwendige Fertigung der (ehemals mit helikalen Rampen ausgestatteten) Proben­träger entfällt.

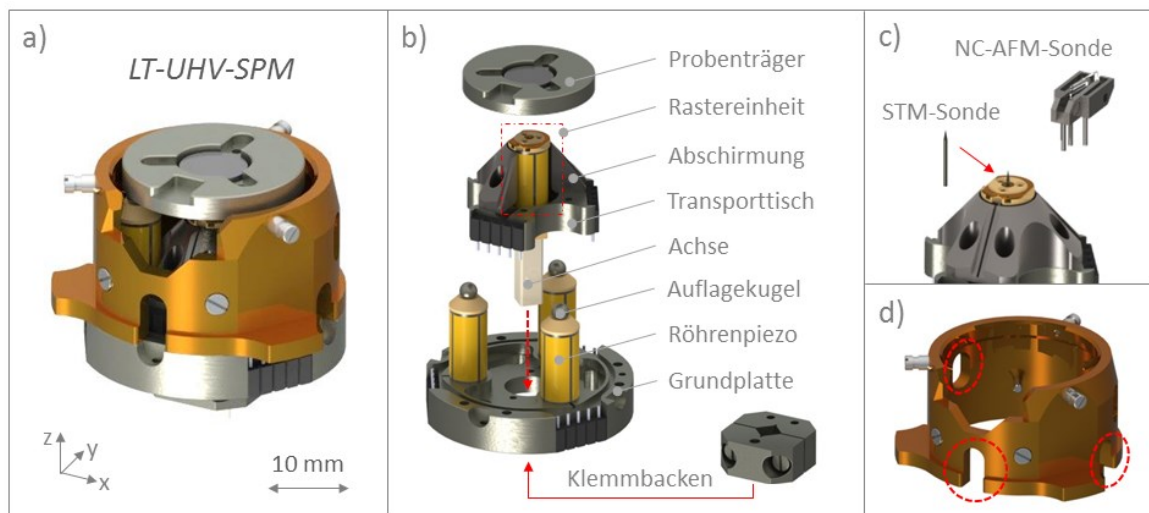


Abb. 3-24: Tief­temperatur-UHV-Raster-Sonden-Mikroskop. a) *LT-UHV-SPM* mit aufgelegtem Proben­träger (fotorealistische Darstellung). b) Explosionsansicht des *LT-UHV-SPM* (Anmerkung: die Probe wird rückseitig im Proben­träger fixiert und zeigt durch eine Öffnung mit der Präparationsoberfläche nach unten). c) Sondenhalterung (gekennzeichnet mit Pfeil) zur Aufnahme von STM- und NC-AFM-Sonden. d) Kupferzylinder mit Aussparungen für Sicht- und Aufdampf­linien.

Begünstigt durch die konzentrische Anordnung der äußeren drei Röhrenpiezos mit der zentral angeordneten Rastereinheit und durch die Verwendung des gleichen Werkstoffs (Molybdän) für Grundplatte und Proben­träger werden – gemäß dem Prinzip von Besocke – thermisch bedingte (radiale) Ausdehnungen gut kompensiert und dadurch eine hohe (laterale) Positionsstabilität der Sonde bewirkt. Die annähernd einheitliche Aufbauweise (Verwendung gleicher Materialien mit

ähnlicher Bauhöhe) sorgt für eine vertikale Selbstkompensation und trägt damit ebenfalls zur Driftstabilität bei. Eine hohe mechanische Stabilität des Mikroskops geht einher mit höheren Eigenresonanzen und einer geringeren Anregungssensibilität. Deswegen wurde beim *LT-UHV-SPM* eine möglichst kompakte (gedrungene) und rigide Architektur angestrebt. Diesbezüglich wurden stabile Klebeverbindungen (Kleber: Polytec H77)^[124] bevorzugt, sofern eine Schraubenverbindung keine gravierenden Vorteile bot (z.B. für eine erleichterte Montage).

Die Sondenaufnahme des *LT-UHV-SPM* ist für den Einsatz einer STM-Sonde (geätzter Wolframdraht, $\varnothing = 0,5$ mm) und einer komplexen (Quarzstimmgabel-basierten) NC-AFM-Sonde vorgesehen. Fixiert und dadurch zugleich elektrisch kontaktiert werden die Sonden über Steckkontakte (eingelassene Federhülsen) in der Sondenhalterung. Die elektrische Kontaktierung der Probe erfolgt beim Auflegen des Probenträgers über eine der drei Auflagekugeln. Besonderes Augenmerk lag auf einer effektiven Signalabschirmung gegen elektromagnetische Störfelder (z.B. durch Ansteuerung der Piezoaktoren). Entsprechend konsequent wurde auf eine räumlich getrennte Anordnung von Steuer- und Signalleitungen geachtet, um ein Übersprechen auf das Signal zu vermeiden.

Für den Abbildungsprozess wird die Rastereinheit mit Hilfe des Nanopositionierers automatisch an die Probe herangeführt (**vgl. Kap. 3.1.2**). Die Sonden-Annäherung kann mit einer extern installierten Digitalkamera überwacht werden. Für eine laterale Probenpositionierung wird der Probenträger (durch synchrone Ansteuerung der äußeren Röhrenpiezos) per Stick-Slip-Antrieb in der Ebene (x, y ca. ± 1 mm) verfahren. Zur Überwachung der Mikroskop-Temperatur (wichtig bei den Tieftemperatur-Experimenten) wurde eine Silizium-Diode (Modell SI-410)^[125] integriert. Das besondere Design des *LT-UHV-SPM* gestattet Molekülabscheidungen auf eingekühlte Proben auch während des rastertunnelmikroskopischen Abbildens und bietet so vielfältige Möglichkeiten zur Erforschung molekularer Selbst-Assemblierung.

3.3.4.2 Detaillierter Aufbau

Die Grundplatte des *LT-UHV-SPM* ist aus Molybdän (Ausdehnungskoeffizient: $4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gefertigt und hat einen Durchmesser von 35 mm. Der Nanopositionierer wurde geometrisch an das Mikroskop-Design angepasst. Die Prismen (Klemmbacken, **siehe Abb. 3-24, b**) zur Führung der Achse sind rückseitig an der Grundplatte verschraubt. Die verlängerte Achse des Nanopositionierers reicht durch die Grundplatte hindurch. Um eine kompakte Bauhöhe zu erzielen, senkt sich der (neu gestaltete) Transporttisch in eine vorderseitige Vertiefung der Grundplatte. Die drei äußeren Röhrenpiezos ($D_a = 6,35$ mm; $D_i = 5,33$ mm, $L = 12,7$ mm, 4 Außenelektroden)^[31] sind mit kleinen Wolframkugeln zur Auflage des Probenträgers versehen und auf der Grundplatte verklebt. Für eine Reduzierung der Bauhöhe wurden vergleichsweise kurze Rohraktoren mit (ca. 0,5 mm) abgesetzten Elektroden zum direkten Aufkleben verwendet (keine zusätzlichen Isolationskeramiken erforderlich). Die Rastereinheit (baugleich mit den äußeren Aktoren) ist in einer zentrischen Vertiefung des Transporttisches verklebt. Die Sondenhalterung, ein mit Kupferfolie geschirmter Shapal-Topf mit eingelassenen Steckkontakten, ist höhenreduzierend im zentralen Röhrenpiezo versenkt. Eine massive metallische Abschirmung schützt die Rasteinheit und dient als zusätzliches Transportgewicht (positiv für die Funktion des Nanopositionierers, **siehe Kap. 3.1.3**). Bei Bedarf

kann das Gewicht dieser (mittels Schrauben befestigten) Abschirmung variiert, und dadurch die Auslenkungscharakteristik des Nanopositionierers beeinflusst werden.

Eine multifunktionale Komponente ist der (mit der Grundplatte verschraubte) Metallzylinder aus OFHC-Kupfer. Dieser agiert als mechanischer Schutz (wichtig für Montage und Sonden-bzw. Probenwechsel) und auch als elektromagnetische Abschirmung. Überdies wird der Kupferzylinder für die wirbelstromgedämpfte Schwingungsisolierung des Mikroskops (*siehe Kap. 3.3.5*) benötigt. Drei seitlichen Laschen am Kupferzylinder dienen zur Mikroskop-Arretierung und gleichzeitig zur Wärmeableitung bei der Kühlung des Mikroskops (*siehe Kap. 3.3.3*). Die Verwendung von OFHC-Kupfer für dieses Bauteil bietet diverse Vorteile; eine effiziente Wärmeabfuhr durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit, eine gute Abschirmung gegen elektromagnetische Felder und eine effektive Wirbelstromdämpfung aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit.

Für die LT-UHV-Anwendung wurden zuvor alle Materialien, Piezos, Kleber, Lote, Stecker und elektrische Leitungen auf deren UHV-Kompatibilität (entsprechend geringe Ausgasrate) und deren Tieftemperaturtauglichkeit hin überprüft. Sofern erforderlich, wurden Schraubenverbindungen mit Entlüftungsbohrungen versehen, damit keine eingeschlossene Volumina (Ursache virtueller Lecks) entstehen. Alle Komponenten wurden einer besonders sorgfältigen Entfettung unterzogen (Reinigungsabfolge: Seifenwasser, Aceton, Isopropanol). Das Fügen der Bauteile erfolgte an einem hochreinen Arbeitsplatz und nach einem für UHV-Anwendungen praktizierten Standard.

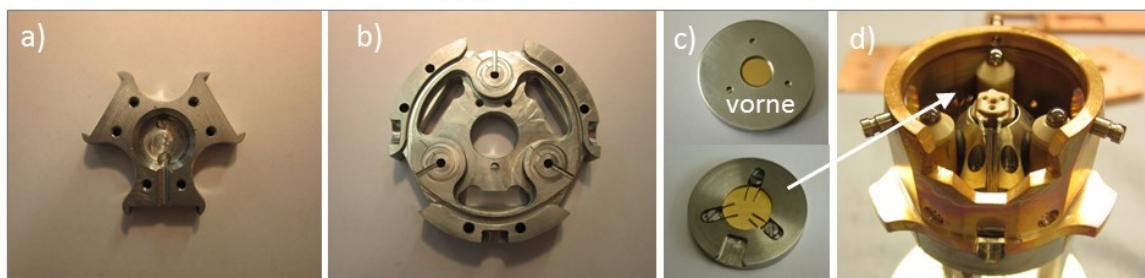


Abb. 3-25: Anfertigung des LT-UHV-SPM. Der Transporttisch (a) des Nanopositionierers wurde an das Design der Grundplatte (b) angepasst. c) Probenträger (Vorder- und Rückseite) mit fixiertem Au(111)-Substrat. d) Fertig montiertes LT-UHV-SPM (vor der Installation im Rezipienten).

3.3.5 Schwingungsentkopplung und Mikroskop-Arretierung

Zusätzlich zur Schwingungsisolierung durch den optischen Tisch (*vgl. Kap. 3.3.1*) verfügt das Mikroskop über eine wirbelstromgedämpfte Federaufhängung (*siehe Abb. 3-26*). Dabei hängt das LT-UHV-SPM an drei Federn und wird bei Auslenkung über seitlich (am inneren Strahlungsschild) angebrachte Permanentmagnete dosiert gedämpft. Dieser dämpfende Effekt entsteht aufgrund generierter Wirbelströme (durch die Relativbewegung zwischen Kupferzylinder und Permanentmagnete) und ist umso stärker, je größer die Auslenkung des Mikroskops ist. Die so realisierte, zweistufige Schwingungsentkopplung schützt das LT-UHV-SPM effektiv vor externer mechanischer Anregung (*vgl. Kap. 2.5.3*). Ferner hat sich das wirbelstromgedämpfte Feder-Masse-System in der Praxis als so gut erwiesen, dass selbst bei ungedämpftem optischen Tisch hoch qualitative STM-Aufnahmen ohne signifikante Störungen erzielt werden konnten.

Die Permanentmagnete (SmCo; $\varnothing = 6 \text{ mm}$) sind in seitlich verschraubten Anschlägen eingelassen. Der Dämpfungsgrad wurde (durch Variation unterschiedlich starker Magnete) so eingestellt, dass bei Auslenkung des Mikroskops eine leichte Dämpfung mit etwa drei Schwingungen bis zur Ruhelage erfolgt. Für die Eigenherstellung der Federn wurde ein Inconel-Draht ($d = 0,18 \text{ mm}$) verwendet. Unter leichter Zugspannung (durch angehängenes Gewicht: 1 kg) wurde der Draht auf einen Dorn ($D_e = 3 \text{ mm}$) gewickelt, erhitzt ($T = 530 \text{ C}$, $t = 90 \text{ min}$) und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Die daraus resultierende Zugfeder hat eine (gemessene) Federkonstante von ca. $k = 8 \text{ N/m}$ und verfügt auch bei tiefen Temperaturen über eine ausreichende Elastizität (elastische Dehnung bei Raumtemperatur: ca. achtfache der Ausgangslänge). Die experimentell bestimmte Eigenfrequenz des ungedämpften Feder-Masse-Systems (Gewicht des LT-UHV-SPM: $m = 116 \text{ g}$) beträgt $f \approx 2,2 \text{ Hz}$ und stimmt mit der **nach Gleichung (2-17)** berechneten Frequenz $f = 2,289 \text{ Hz}$ gut überein.

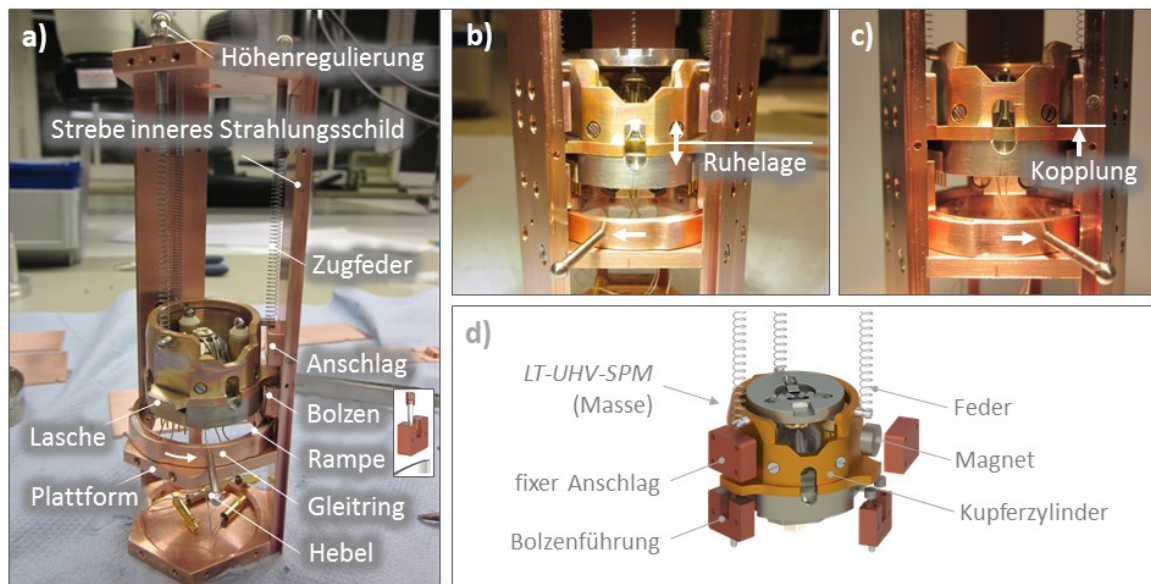


Abb. 3-26: Schwingungsentkopplung und Arretierung des Mikroskops. a) Zur Schwingungsisolierung hängt das LT-UHV-SPM an drei Federn im inneren Strahlungsschild (Teilmontage). b) Entarretiertes Mikroskop in Ruhelage. c) Bei Arretierung (Hebel nach rechts) wird das Mikroskop thermisch an das innere Strahlungsschild gekoppelt. d) Detaillierte Darstellung des wirbelstromgedämpften Feder-Masse-Systems (fotorealistische Explosionsansicht, SolidWorks).

Für den Sonden-/Probenwechsel und zur Wärmeausleitung (bei Tieftemperatur-Experimenten) wird das Mikroskop fixiert und dabei an das innere Strahlungsschild gekoppelt. Bei vergleichbaren UHV-STM-Aufbauten^[24,25] erfolgte die Arretierung mittels einer Schraube, die das Mikroskop (über einen Kupferanker) an das Strahlungsschild presste. Diese Methode erlaubte allerdings keine positionsgetreue Arretierung, und auch die thermische Kopplung war aufgrund der geringen Kontaktfläche und der ungleichförmigen Wärmeableitung unzureichend.

Ein neu entwickelter Arretiermechanismus mit einer deutlich verbesserten Kopplung (über drei gleichverteilte Kontaktflächen **siehe Abb. 3-26**) sorgt für eine positionsstabile Arretierung und eine effiziente Wärmeausleitung. Der Mechanismus wird mit Hilfe des mechanischen Greifers bedient und funktioniert wie folgt: Bei Betätigung des Hebels (nach rechts) rotiert ein Gleitring und transportiert (über eingelassene Rampen) seitlich geführte Bolzen nach oben (**siehe Einlass in**

Abb. 3-26, a). Die drei Bolzen pressen über Druckfedern (Kupfer-Beryllium, $k = 10 \text{ N/mm}$)^[117] die seitlichen Laschen des Kupferzylinders mit definierter Kraft ($F \approx 6 \text{ N/Feder}$) gegen feste Anschläge im inneren Strahlungsschild. Auf diese Weise werden drei gleichartige Wärmebrücken gebildet und so eine gute thermische Kopplung (mit definiertem Anpressdruck) erzielt. Für die rastertunnelmikroskopische Abbildung wird das *LT-UHV-SPM* vollständig entkoppelt (Hebel nach links). Die maximal mögliche Auslenkung des in Federn hängenden Mikroskops beträgt ca. $\pm 2 \text{ mm}$ (vertikal und horizontal).

3.3.6 Manipulation und Präparation im Rezipienten

3.3.6.1 Mechanischer UHV-Greifer

Der Transfer von Sonden und Proben zwischen Magazin, Präparation und Mikroskop (bez. als Manipulation) erfolgt mit einem mechanischen UHV-Greifer (engl.: Wobblestick). Der manuell gesteuerte Greifer (Modell: ZMH150S)^[126] kann linear bewegt (150 mm), geschwenkt ($\pm 22^\circ$) und unbegrenzt rotiert werden (*siehe Abb. 3-27*). Die Haltekraft der selbstschließenden Zangen wird über eine Feder voreingestellt.

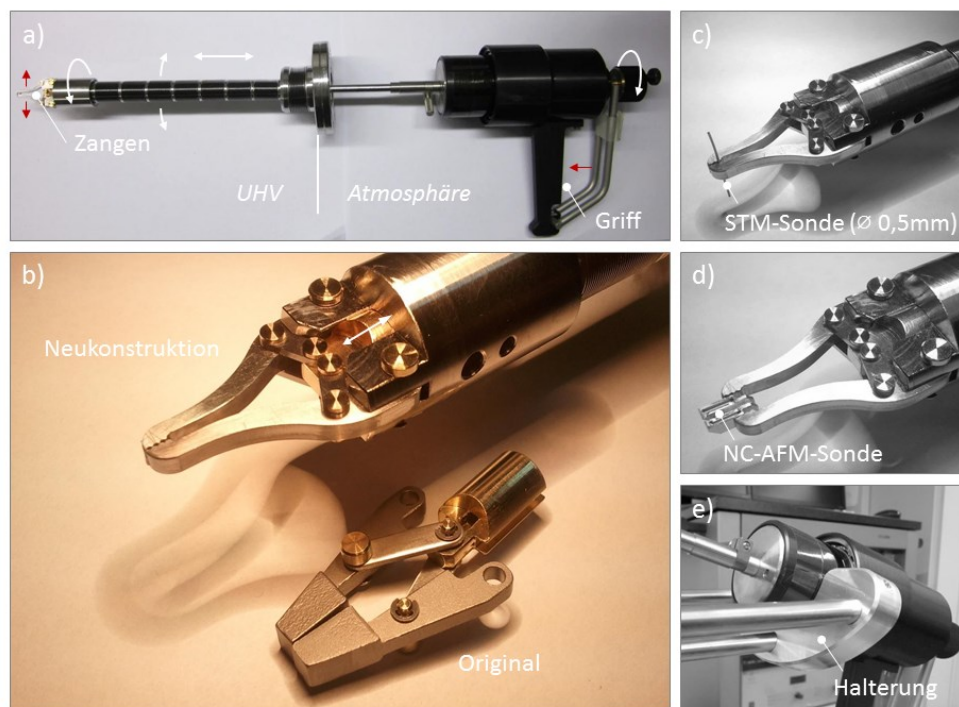


Abb. 3-27: Mechanischer Greifer zur Manipulation im Rezipienten. a) Der UHV-Greifer wird extern bedient und kann linear bewegt, geschwenkt und rotiert werden. b) Neu gestaltete Zangenmechanik für einen sicheren Transfer der (c) STM- und (d) NC-AFM-Sonden. e) Halterung zum Fixieren des mechanischen Greifers an der Außenseite des Rezipienten.

Die serienmäßigen Zangen wurden zur Abstimmung auf die STM- und NC-AFM-Sonden durch eine Eigenkonstruktion (**Bild b**) ersetzt. Durch die zusätzliche Umgestaltung der Zangenmechanik ist darüber hinaus ein sensitiveres Greifen möglich. Die Maximalspreizung der Zangen wurde

begrenzt, um der Gefahr vorzubeugen, beim Einsetzen der Sonde umgebende Mikroskop-Bauteile zu beschädigen. Die neue Mechanik ist so gestaltet, dass sich das Zangenpaar nach Erreichen der maximalen Zangenöffnung (bei einer weiteren Betätigung gegen die Federkraft) wieder schließt. Dadurch kann der Greifer sowohl mit vordefinierter als auch mit dosierter Kraft geschlossen werden. Neben dem Transfer von Sonden und Proben dient der Greifer auch zur Betätigung der Mikroskop-Arretierung und zum Öffnen bzw. Schließen des Mikroskopgehäuses (**vgl. Kap. 3.3.5**). Aufgrund des starken Druckgefälles neigt der Greifer in der Praxis dazu, sukzessive in die UHV-Kammer gesogen zu werden. Zur Fixierung des Greifers wurde deswegen eine Halterung an der Außenseite des Rezipienten angebracht, die einen Schutz vor ungewollter Betätigung bietet und obendrein die Handführung beim Manipulieren unterstützt.

3.3.6.2 Magazin für Sonden und Proben

Die UHV-Anlage wurde bewusst ohne Vakuumschleuse ausgelegt, wenngleich die Option einer Nachrüstung gegeben ist. Nach dem Evakuieren und Ausheizen der UHV-Anlage (**vgl. Kap. 3.3.1**) ist daher kein nachträgliches Einschleusen von Proben und Sonden möglich. Um die UHV-Anlage dennoch über einen möglichst langen Zeitraum (mehrere Monate) versiegelt zu halten, werden Experimente vorausschauend geplant und eine ausreichend hohe Anzahl an Sonden und Proben im Rezipienten deponiert.

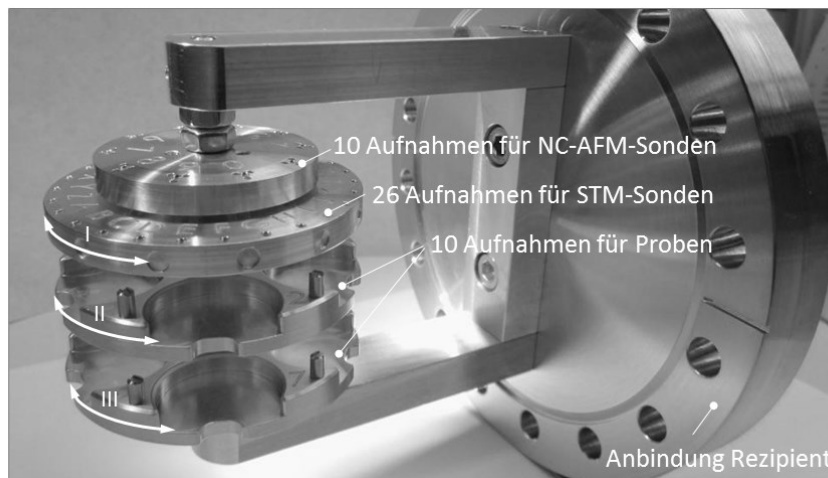


Abb. 3-28: Magazin für Sonden und Proben. Die Karussellebenen (I bis III) verfügen über vielfältige Magazinplätze mit einer eindeutigen Kennzeichnung und sind unabhängig voneinander rotierbar. Das Magazin wird extern bestückt und anschließend am Rezipienten befestigt.

Entsprechend groß ist das dafür vorgesehene Sonden- und Probenmagazin dimensioniert. Das in Karussellform gestaltete Magazin (**siehe Abb. 3-28**) bietet Platz für 26 STM-Sonden, 10 NC-AFM-Sonden und 10 Probenträger. Jeder Magazinplatz besitzt eine eindeutige Kennzeichnung, um ein Vertauschen der Sonden bzw. Proben zu verhindern. Die Bestückung erfolgt extern, d.h. vor dem Evakuieren der UHV-Anlage. Zwei Griffe an der Außenseite des Anschlussflansches (CF-DN 100) erleichtern die Anbringung am Rezipienten.

3.3.6.3 Präparation von Substrat und STM-Sonde

Die Beschaffenheit der Substratoberfläche spielt eine bedeutende Rolle bei der molekularen Selbstassemblierung. Kontaminationen und Oxide auf dem Substrat können die Anordnung der adsorbierten Moleküle maßgeblich beeinflussen und dadurch die Ergebnisse der Experimente verfälschen. Insbesondere für reaktive Substrate (z.B. Metalle) ist daher eine In situ-Präparation (d.h. unter UHV-Bedingungen im Rezipienten) unumgänglich.

Zu diesem Zweck wurden eine Sputtergun und ein Elektronenstoßheizer im Rezipienten installiert. Beide sind so angeordnet, dass eine kombinierte Probenpräparation ohne Transfer möglich ist (*siehe Abb. 3-29*). Durch das Sputtern können Oxide und Kontaminationen auf dem Substrat (mittels beschleunigter Gasionen, *vgl. Kap. 2.7.4.1*) gezielt abgetragen werden. Die gesäuberte, jedoch gestörte und amorphisierte Substratoberfläche wird anschließend durch Heizen regeneriert (*vgl. Kap. 2.7.4.2*). Die zugeführte thermische Energie dient dazu, Diffusions- und Heilungsprozesse zu aktivieren. Bei einer ausreichenden Anzahl von Präparationszyklen lassen sich somit ausgedehnte (100 nm - 500 nm), sehr kontaminationsarme und atomar flache Terrassen auf der Substratoberfläche erzeugen.

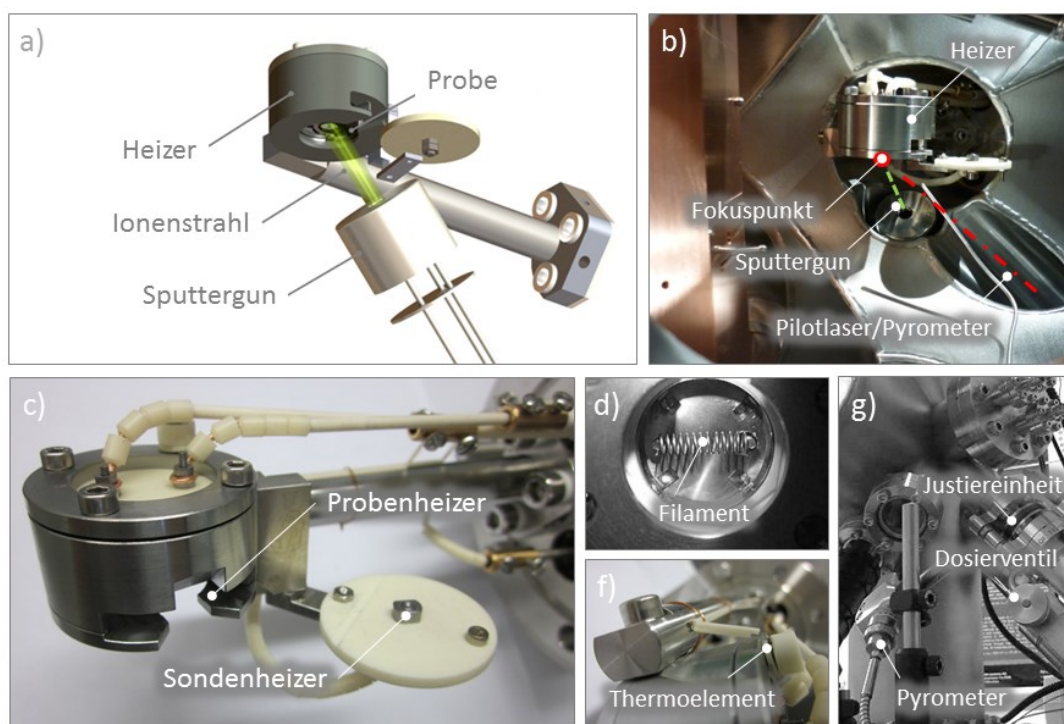


Abb. 3-29: Präparation von Substrat und Sonde im UHV. a) Schematische Anordnung von Heizer und Sputtergun.^[25] b) Seitlicher Blick (von links) in den Rezipienten. c) Probenheizer mit einschwenkbarem Sondenheizer. d) Untere Ansicht des Heizers. f) Thermoelement an der Oberseite des Heizers. g) Äußere Ansicht des Rezipienten (vorne rechts unten).

Oxide und Fremdatome an der STM-Sonde können den Tunnelprozess ebenfalls beeinflussen. STM-Sonden (elektrochemisch geätzte Wolframspitzen) neigen nach der externen Präparation zu einer starken Oxidbildung (Wolframoxid besitzt einen vergleichsweise hohen Dampfdruck). Eine Erweiterung am Heizer ermöglicht die thermische Behandlung der STM-Sonden unter UHV. Dazu wird der Sondenheizer (**Bild c**) seitlich eingeschwenkt und die Sonde unterhalb der Heizwendel

positioniert. Bei der Glühemission wird zusätzlich eine Beschleunigungsspannung an der Sonde angelegt. Aufgrund der geometriebedingten Verstärkung des elektrischen Feldes und der damit verbundenen Konzentration des Stromflusses auf den Apex der Wolframspitze kann, bei einem vergleichsweise geringeren Filament- bzw. Emissionsstrom, sehr effektiv geheizt werden.

Der Elektronenstoßheizer ist aus Molybdän (Schmelzpunkt ca. 2600°C) gefertigt und thermisch wie auch elektrisch gut isoliert über einen Ausleger am seitlichen Anschlussflansch (**vgl. Kap 3.3.2**) befestigt. Für das eigenhergestellte Filament wurde ein thorierter Wolframdraht ($\varnothing = 0,3 \text{ mm}$) verwendet. Reines Wolfram besitzt einen Schmelzpunkt von 3370 K und eine Elektronenaustrittsarbeit von 4,6 eV. Die Oberflächenthorierung bewirkt eine Reduzierung der Austrittsarbeit (auf 2,6 eV)^[127], wodurch vergleichbare Elektronenemissionen bei deutlich geringeren Filamentströmen generiert werden können (→ erhöhte Lebensdauer des Filaments). Die Probe wird mit der Präparationsoberfläche nach unten zeigend (d.h. vom Filament abgewandt) im Heizer deponiert. Durch das rückseitige Heizen werden Kontaminationen (z.B. durch Abdampfen des Filaments) vermieden. Die Temperaturüberwachung am Heizer erfolgt über ein Thermoelement (Typ K). Zur Bestimmung der Proben temperatur wird ein Pyrometer (Modell: Metis MI16)^[128] verwendet.

Die Sputtergun (Modell: IQE 11/35)^[129] befindet sich schräg unterhalb des Heizer und ist in einem Winkel von etwa 45° zur Probenoberfläche ausgerichtet. Durch diese Anordnung können Kontamination auf dem Substrat effektiv abgetragen werden. Eine zusätzliche Justiereinheit (engl.: Port-Aligner) ermöglicht die Zentrierung des Ionenstrahls. Der Einlass des Sputtergases (Neon) erfolgt über ein Feindosierventil, dem ein zusätzliches Absperrventil und ein Manometer (zur Drucküberwachung) vorgeschaltet sind. Der für den Sputterprozess erforderliche Gasdruck ($\sim 10^{-6} \text{ bar}$) im Rezipienten wird durch dosierten Einlass und Abfluss des Sputtergases (gedrosselt durch **Schieberventil 1, vgl. Abb. 3-21**) eingestellt. Das Profil des Ionenstrahls ist von verschiedenen Faktoren abhängig (Gasdruck, Ionenenergie, Arbeitsabstand, etc.) und wurde durch mehrere Experimente optimiert. Dafür wurde zunächst eine kontaktierte Probe (elektrisch isoliert) auf dem Probenträger montiert und im Heizer positioniert. Simultan wurde der auftreffende Ionenstrom auf Probe und Probenträger (beide sind aus Gründen der Vergleichbarkeit aus dem gleichen Material; Molybdän) gemessen. Bei variierender Beschleunigungsspannung wurden der Arbeitsabstand (mittels Justiereinheit) und der Kammerdruck (über den dosierten Gaseinlass) solange optimiert, bis der Stromfluss auf der Probe maximal wird. Für die axiale Ausrichtung der Sputtergun wurde ein oxidiertes Tantal-Blech zentrisch im Heizer platziert und gesputtert. Anhand des (durch den Ionenbeschuss) erzielten Abtrags auf dem Blech konnte der exakte Auftreffpunkt des Ionenstrahls identifiziert, und dieser mittels Justiereinheit optimiert (zentriert) werden.

3.3.6.4 In situ-Molekülabscheidung

Das LT-UHV-System erlaubt die gezielte Molekülabscheidung auf eingekühlte Proben und sogar während einer laufenden STM-Messung. Dafür wurden vier Molekülverdampfer am Rezipienten installiert, die obstruktionsfrei auf die Probe im *LT-UHV-SPM* zeigen (*siehe Abb. 3-30*). Anhand definierter Aufdampfzeiten und Aufdampfraten ist so eine Abscheidung homogener Monolagen – Voraussetzung für die Selbst-Assemblierung großflächiger 2D-Netzwerke – realisierbar.

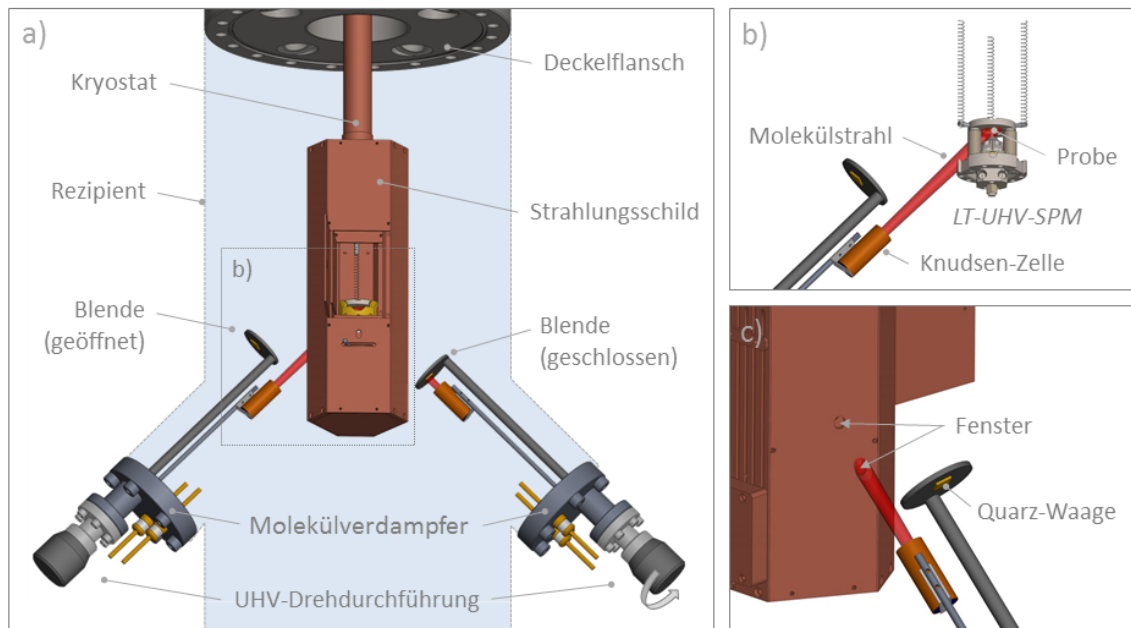


Abb. 3-30: Darstellung der In situ-Molekülabscheidung. a) Anordnung mit zwei am Rezipienten (grau angedeutet) installierten Molekülverdampfern. Die Blende zur Bestimmung der Aufdampfzeit wird über eine UHV-Drehdurchführung gesteuert. b) Prinzip der Moleküldeposition: Die Moleküle werden in der Knudsen-Zelle verdampft, treten als Molekülstrahl aus und werden direkt auf die Probe im LT-UHV-SPM (Teildarstellung) abgeschieden. c) Seitliche Einlässe im Strahlungsschild für die In situ-Bedampfung.

Der Molekülverdampfer in Eigenanfertigung^[130] ist mit einer Knudsen-Zelle (*vgl. Kap. 2.7.4.3*) ausgestattet. Unmittelbar vor der Knudsen-Zelle befindet sich eine Blende, die extern über eine UHV-Drehdurchführung bedient wird. Dadurch kann die Aufdampfzeit exakt gesteuert werden. An der Blende ist eine Schwingquarzwaage angebracht, mit der die Aufdampfrate ermittelt werden kann. Ein Thermoelement (Typ K) dient zur Messung der Tiegeltemperatur. Um reproduzierbare Molekülabscheidungen zu generieren, müssen Temperatur, Aufdampfzeit, Aufdampfrate und der Kammerdruck präzise kontrolliert werden. Für jede neue zu verdampfende Substanz werden die erforderlichen Parameter experimentell ermittelt und dokumentiert.

Das Befüllen der Knudsen-Zellen (mit den in Pulverform vorliegenden Molekülen) erfolgt vor dem Evakuieren und Ausheizen der UHV-Anlage. Nach der Installation der Molekülverdampfer (und auch zwischen den Aufdampfvorgängen) wird die Tiegeltemperatur (mittels PID-Regler) auf einem konstanten Wert unterhalb der Sublimationstemperatur der Moleküle (ca. 140°C) gehalten. Beim Ausheizen der Anlage muss darauf geachtet werden, dass diese nicht überschritten wird.

3.3.7 Weiterentwickelte Mikroskop-Variante *LT-UHV-STM*

Auf Basis der durch intensive Nutzung des *LT-UHV-SPM* gesammelten Erfahrungen wurde eine vereinfachte (ohne Fokus auf NC-AFM) und zugleich verbesserte Mikroskop-Variante entwickelt (Bezeichnung: *LT-UHV-STM*, **siehe Abb. 3-31**). Erkenntnisse aus Experimenten mit dem *LS-SPM* konnten ebenfalls in die Weiterentwicklung einfließen. Beispielsweise erwies sich die zusätzliche Fixierung des Probenträgers als sehr vorteilhaft (höhere Eigenresonanz, weniger Störfrequenzen). Aufgrund des ausreichend groß bemessenen Scanbereichs wurde die laterale Probenpositionierung des *LT-UHV-SPM* kaum genutzt. Das neue Konzept sieht daher vor, den Probenträger über magnetische Auflagen (anstelle der ursprünglichen Auflagekugeln aus Wolfram) zu stabilisieren. Die alternative Verwendung des ferromagnetischen Werkstoffes Invar© für den Probenträger (anstatt paramagnetischem Molybdän) war unabdingbar für die magnetische Fixierung. Gemäß dem selbstkompensierenden Prinzip nach Besocke (gleiche Materialien → gleiche Ausdehnung, **siehe Kap. 3.3.4.1**) wurden konsequenter Weise auch die Grundplatte des *LT-UHV-STM* und der Nanopositionierer (d.h. der Transporttisch und die Klemmbacken) aus Invar© gefertigt. Bei der neuen Mikroskop-Variante wurde zudem auch die Anbringung der STM-Sonden durch Umgestaltung der Sondenaufnahme signifikant verbessert. Ähnlich wie beim *LS-SPM*, wird die STM-Spitze in einem (ferromagnetischen) Sondenhalter geklemmt und dieser an der magnetischen Sondenaufnahme des Mikroskops befestigt.

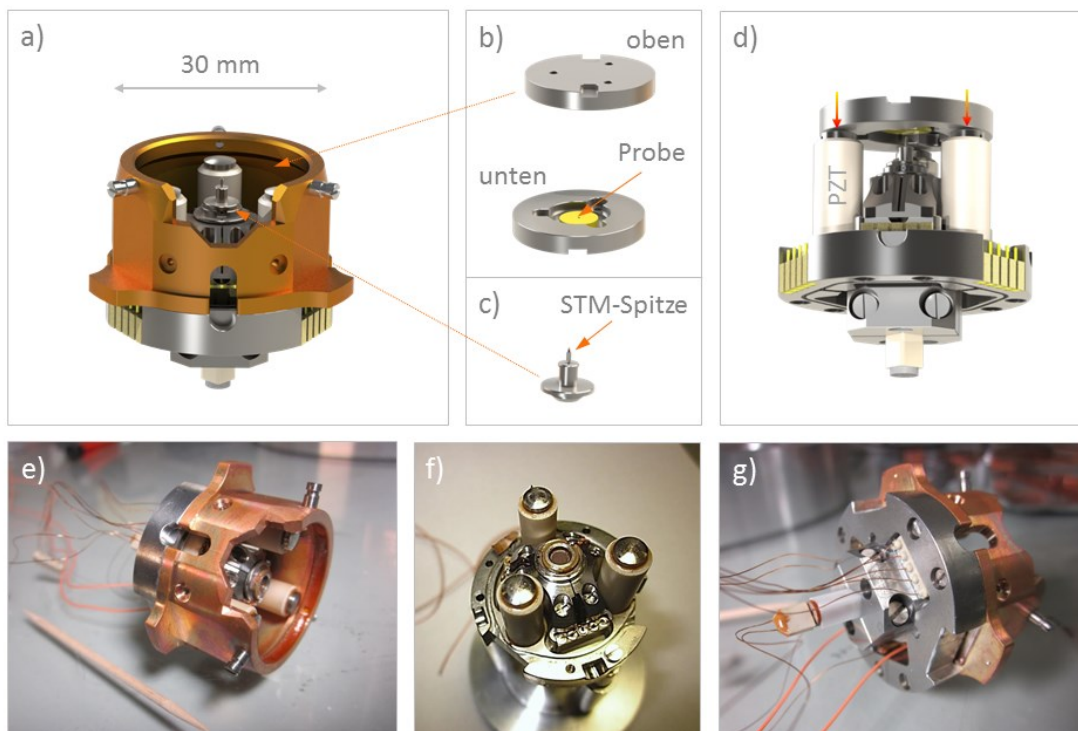


Abb. 3-31: Weiterentwickelte Mikroskop-Variante. a) Fotorealistische Darstellung des *LT-UHV-STM* mit magnetisch fixierter (c) STM-Sonde. Die Probe sitzt in einer Vertiefung an der Unterseite des (b) Probenträgers. d) Die magnetische Fixierung des (ferromagnetischen) Probenträgers sorgt für erhöhte Stabilität. e-g) Momentaufnahmen bei der Montage des *LT-UHV-STM* (e: vordere Ansicht, f: Draufsicht ohne Kupferzylinder, g: untere Ansicht mit elektrischen Zuleitungen).

Für eine verbesserte Stabilität wurden die (ursprünglich zur lateralen Probenpositionierung verwendeten) äußeren Röhrenpiezos durch massive Säulen aus Piezo-Vollmaterial (PZT) ersetzt und so auf den Erhalt der Selbstkompensation bei thermisch bedingter Ausdehnung geachtet. Auf den drei PZT-Säulen sind linsenförmige Auflagen mit rückseitig eingelassenen Permanentmagneten angebracht. Die Stärke der Magnete ist so gewählt, dass der Probenhalter (für eine manuelle Positionierung mittels mechanischem Greifer) mit mäßiger Kraft lateral verschoben werden kann.

Die ursprüngliche Anbringung der STM-Spitze (per Steckkontakt, *siehe Kap. 3.3.4.2*) erwies sich auf Dauer als nachteilig. Durch das wiederholte Einsetzen der STM-Spitze ließ die Klemmung im Steckkontakt nach. Infolgedessen wurde die STM-Spitze nicht mehr mit voller Kraft gehalten und das Mikroskop reagierte dadurch sensibler auf mechanische Störungen. Bei dem überarbeiteten Konzept wird die Wolframspitze (nach der externen Präparation; elektrochemisches Ätzen) in einem Sondenhalter (Material: Invar®, Bauform ähnlich der eines kommerziellen Anbieters^[22]) verpresst. Durch das feste Einpressen im Halter bewahrt die STM-Spitze ihre Klemmung dauerhaft (auch nach unzähligen Heizzyklen). Zur Aufnahme der neuen Sonden wurden das Mikroskop, das Magazin und auch der Sondenheizer entsprechend umgestaltet.

In der Praxis hat sich die weiterentwickelte Mikroskop-Variante *LT-UHV-STM* als außerordentlich zuverlässiges Instrument erwiesen. Die magnetische Fixierung des Probenträgers und die verbesserte Sondenaufnahme tragen erheblich zur Driftstabilität bei. Begünstigt durch die erhöhte mechanische Stabilität ist ein nahezu störungsfreies Abbilden möglich. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen (gemessen bei Raumtemperatur, *siehe Abb. 3-32*) belegen die beeindruckende Qualität des *LT-UHV-STM*.

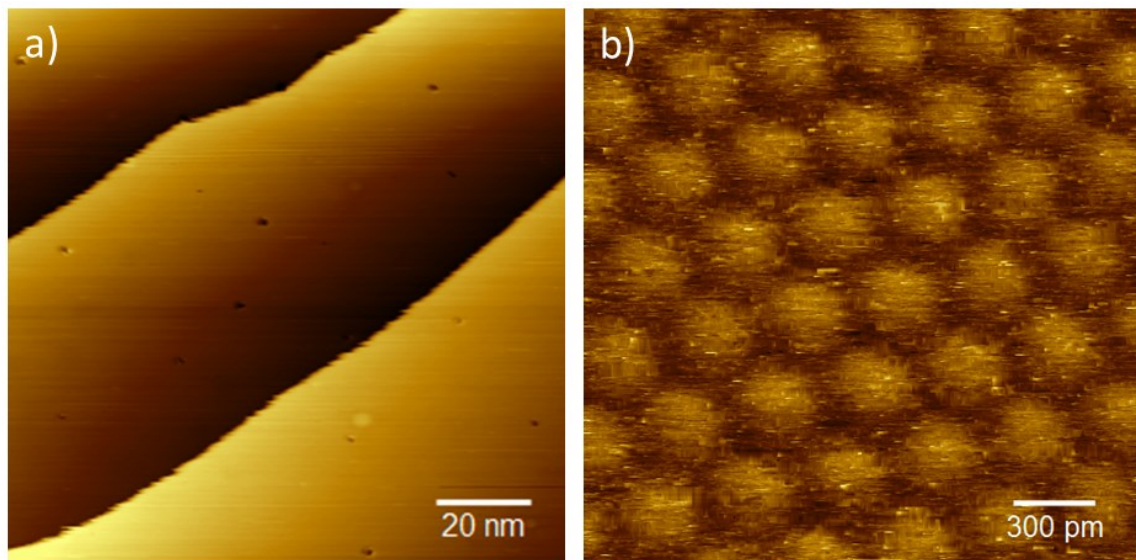


Abb. 3-32: Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von präpariertem Silbersubstrat. a) Mit Hilfe des *LT-UHV-STM* abgebildete Ag(111)-Terrassenflächen mit monoatomaren Stufenkanten. b) Detaillierte Aufnahme von Ag(111) mit atomar aufgelöster Oberflächenstruktur (STM-Parameter: $U_T = +300$ mV, $I_T = +40$ pA, 20,5 s/Bild, gemessen bei Raumtemperatur).

4 Publikationen und Wissenschaftskommunikation

4.1 Einlagerungs-Dynamik von molekularen Gästen in zweidimensionale supramolekulare Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche

“Incorporation Dynamics of Molecular Guests into Two-Dimensional Supramolecular Host Networks at the Liquid-Solid Interface”

(*Langmuir* 2011, 27, 13563–13571)

Georg Eder^{1,2}, Stephan Kloft², Natalia Martsinovich³, Kingsuk Mahata⁴, Michael Schmittl⁴, Wolfgang M. Heckl^{1,5}, und Markus Lackinger^{1,2,5*}

¹TUM School of Education und Center for NanoScience (CeNS), Technische Universität München, Schellingstraße 33, 80799 München

²Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität Theresienstraße 41, 80333 München

³Department of Chemistry, University of Warwick, Gibbet Hill Rd CV4 7AL, Coventry, UK

⁴Organische Chemie I, Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Straße 2, 57068 Siegen

⁵Deutsches Museum, Museumsinsel 1, 80538 München

Finanziell unterstützt von der Bayerische Forschungsförderung und der Nanosystems-Initiative München

Der geleistete Eigenanteil an dieser Veröffentlichung umfasst das Setup für die STM-Experimente, die Konzeption, Installation und Verifizierung des Injektionssystems, Teile der Probenpräparation und die Beteiligung an den rastertunnelmikroskopischen Messungen.

4.1.1 Kurzdarstellung

Diese Publikation zielt auf die Erforschung der Dynamik und der Mechanismen bei der Einlagerung molekularer Gäste in die Poren supramolekularer zweidimensionaler Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Die Gastmoleküle wurden während der rastertunnelmikroskopischen Abbildung der zuvor selbstassemblierten porösen Monolagen hinzugefügt. Verglichen wurde die Einlagerung von Coronen (COR) in zwei Wirts-Netzwerke (TMA bzw. BTB) mit unterschiedlicher Porosität. Die Poren waren dabei entweder identisch groß (TMA) oder wesentlich größer (BTB) als das Gastmolekül. Die STM-Experimente wurden mit Hilfe des neu entwickelten *LS-SPM* durchgeführt. Die Zugabe der Gastmoleküle (in Lösung) erfolgte mit Hilfe eines neuartigen Injektionssystems, das an der Probenplattform des *LS-SPM* installiert wurde. Die Zeitauflösung der STM-Experimente war ausreichend hoch, um eindeutige Unterschiede bei der Einlagerung in die Wirts-Netzwerke aufzuzeigen. Darüber hinaus wurden weitere STM-Experimente durchgeführt mit dem Ziel, einen möglichen Einfluss des Lösungsmittels zu identifizieren. Die Interpretation der STM-Aufnahmen wurde durch Molekular-Mechanik- (MM) und Molekular-Dynamik- (MD) Simulationen unterstützt.

4.1.2 Einführung

Supramolekulare poröse 2D-Netzwerke haben großes Interesse erregt, nicht zuletzt aufgrund ihrer Fähigkeit, molekulare Gäste einzulagern. Nachgewiesen und visualisiert wurde dies bereits

mittels hochauflösender Raster-Tunnel-Mikroskopie.^[83] Selbstassemblierte 2D-Wirts-Netzwerke besitzen idealerweise eine periodische Anordnung identischer, nanometergroßen Poren, welche durch die netzbildenden Moleküle definiert sind. Aufgrund starker (direktionaler) Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrücken,^[131] Metall-Koordinations-Bindungen,^[132] oder der Interdigitiation von Alkylketten,^[133] widerstreben poröse Netzwerk-Strukturen im Allgemeinen der natürlichen Tendenz einer dichten Packung. Einige Netzwerke weisen permanente Porosität auf, während für einzelne (ursprünglich dicht gepackte) Systeme gezeigt werden konnte, dass die Selbstassemblierung von porösen Polymorphen auch durch eine geringe Lösungskonzentration^[134] oder durch Templat-Effekte hervorgerufen werden kann. Bei letzteren sorgt die Gast-Einlagerung für eine thermodynamische Stabilität der besetzten, porösen Polymorphe.^[135,136] Porengröße, Gestalt und Anordnung zweidimensionaler Wirts-Netzwerke werden primär von der Struktur und Funktionalisierung der netzbildenden Moleküle bestimmt, können aber auch durch andere Parameter, wie z.B. der Temperatur,^[137] dem Lösungsmitteltyp,^[138,139] der Konzentration,^[134,140] der Stöchiometrie in heteromeren Netzwerken^[141] und dem Substrat,^[142] beeinflusst werden.

Homomere und heteromere supramolekulare Wirts-Netzwerke können sich sowohl unter Ultrahochvakuum (UHV) als auch an der Fest-Flüssig-Grenzfläche bilden. Wirts-Netzwerke haben sich als effiziente Template erwiesen, mit denen die Co-Adsorption von molekularen Gästen präzise (Subnanometerbereich) kontrolliert werden kann.^[134,143] Während bei UHV-Experimenten die Einlagerung der molekularen Gäste in die Wirts-Netzwerke durch Deposition stattfindet,^[144-146] wird an der Fest-Flüssig-Grenzfläche eine Gastmolekül-Lösung der flüssigen Phase hinzugefügt. Letzteres wurde mehrfach demonstriert, beispielsweise für Isophthalsäure-Derivate und Poly(p-phenylen-vinyl) von de Feyter et al.^[11] oder für Tetra-Carbonsäuren.^[147] Im thermodynamischen Gleichgewicht wurde die Gasteinlagerung nur dann beobachtet, wenn der damit verbundene Gewinn an Enthalpie den Verlust an Entropie übersteigt.

In mehreren Studien wurden planare, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl.: polycyclic aromatic hydrocarbons; PAH), wie zum Beispiel Coronen^[135] und Hexabenzocoronene^[148], bereits als Gastmoleküle verwendet.^[149,150] Nicht-planare Verbindungen, wie beispielsweise C₆₀ Fullerene, sind ebenso geeignete Gastmoleküle^[131,132,151] und wurden erst kürzlich erfolgreich für das Wachstum von Bilagen eingesetzt.^[146] Häufig sind die molekularen Gäste an die Größe der Wirts-Netzwerkporen geometrisch angepasst.^[152] Jedoch wurde auch über die Einlagerung von mehreren Gastmolekülen gleicher Art in einer Pore^[131], und darüber hinaus von heteromeren supramolekularen Aggregaten als Gastmolekülen berichtet.^[153] Ebenso können Wirts-Netzwerke auf die Einlagerung der Gastmoleküle reagieren und ihre Poren entsprechend anpassen.^[154] Zusätzlich zur Struktur-Charakterisierung der Wirts-Gast-Netzwerke wurden auch bereits eine temperatur-^[148] und konzentrations-induzierte^[134] Adsorption und Desorption, die laterale^[155] und vertikale^[143] Manipulation, Diffusion zwischen Poren,^[148] sowie eine Abhängigkeit von Größe und Gestalt der Gastmoleküle auf deren Adsorption^[156] untersucht.

Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy; STM) wird als etablierte Methode angewandt, um die Strukturen der anfangs unbesetzten sowie der besetzten Wirts-Gast-Netzwerke mit submolekularer Auflösung zu charakterisieren. Jedoch war bislang, aufgrund limitierender zeitlicher STM-Auflösung und begrenzter Verfügbarkeit komplementärer Analyse-

Techniken an der Fest-Flüssig-Grenzfläche, wenig über die Dynamik und die Mechanismen der Gast-Einlagerung bekannt.

Diese Publikation präsentiert erstmals eine Annäherung zur Erforschung der Einlagerungs-Dynamik molekularer Gäste in supramolekulare Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Dafür wurden zuvor selbstassemblierte Wirts-Netzwerke mittels hochauflösender Raster-Tunnel-Mikroskopie abgebildet, während gleichzeitig eine Lösung mit den Gastmolekülen der flüssigen Phase hinzugefügt wurde. Es wurde die Einlagerung des gleichen Gastmoleküls in zwei unterschiedliche Wirts-Netzwerke analysiert und verglichen. Die Porengröße war bei einem der Wirts-Netzwerke übereinstimmend mit der Geometrie des Gastmoleküls und im anderen Fall um ein Vielfaches größer. Anhand des experimentellen Aufbaus (*LS-SPM* mit installiertem Injektionssystem) konnte gezeigt werden, dass die Zeitauflösung der STM-Experimente hoch genug ist, um eindeutige Unterschiede bei der Gast-Einlagerung in die ausgewählten Systeme zu erkennen.

Nachfolgend wird zunächst der experimentelle Aufbau beschrieben, der eine Molekül-Injektion während der rastertunnelmikroskopischen Abbildung erlaubt. Anschließend werden die Resultate der Gastmolekül-Einlagerung in die unterschiedlich großen Wirts-Netzwerke beschrieben. Die abschließende Diskussion und die Interpretation der Ergebnisse wird anhand von Molekular-Mechanik (MM)- und Molekular-Dynamik (MD)- Simulationen unterstützt.

4.1.3 Experimentelle Grundlagen

Alle STM-Experimente wurden mit dem neu entwickelten Raster-Sonden-Mikroskop *LS-SPM* (**siehe Kapitel 3.2**) durchgeführt. Als Ansteuerelektronik wurde eine ASC 500 (*attocube systems AG*^[20]) verwendet. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 ± 2 °C). Als STM-Spitzen dienten mechanisch geschnittene Drähte aus Pt/Ir (90/10). Die Selbstassemblierung der Wirts-Netzwerke erfolgte durch Zugabe eines Tropfens (2,5 µL) der gesättigten Lösung auf die Oberfläche (6×6 mm²) eines frisch gespaltenen, hoch orientierten pyrolytischen Graphits (HOPG, Güte ZYB)^[157]. Die STM-Topographien wurden direkt an der Fest-Flüssig-Grenzfläche aufgenommen, indem die STM-Spitze in die Lösung getaucht wurde. Die STM-Aufnahmen wurden im Modus konstanten Stromes gewonnen, mit Tunnelspannungen im Bereich von +0,5 V bis +1,0 V und einem Tunnelstrom von ca. 70 pA.

Die gesättigten Lösungen zur Herstellung der beiden Wirts-Netzwerke bestehen aus 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure, **TMA**, $C_9H_6O_6$)^[92] respektive 1,3,5-Benzoltribenzoesäure (**BTB**, $C_{27}H_{18}O_6$, synthetisiert nach einem bekannten Verfahren^[158]), jeweils gelöst in Heptansäure (7A)^[92] bzw. Nonansäure (9A)^[92]. Als Gastmolekül für beide Netzwerke wurde Coronen (COR, $C_{24}H_{12}$)^[92] verwendet; ebenfalls in Fettsäure (7A bzw. 9A) gelöst. Die Löslichkeit von COR in 9A wurde mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt und beträgt $1,0 \pm 0,2$ mmol/L. Die anfänglich aufgetragene Lösung aus TMA bzw. BTB enthielt keine Gastmoleküle. Folglich wurde die COR-Konzentration durch die zusätzlich injizierte Lösung reduziert. Da die Volumina der anfänglich vorhandenen und der zusätzlich aufgetragenen Lösung vergleichbar waren, resultiert daraus (ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelverluste) eine Konzentration der Gastmolekül-Lösung von ca. 50% der Sättigungskonzentration.

4.1.4 Numerische Simulationen

Molekular-Mechanik (MM) und Molekular-Dynamik (MD) Simulationen wurden mit dem Programm *Tinker*^[159] durchgeführt und unter Verwendung eines MM3-Kraftfeldes,^[160,161] welches modifiziert wurde^[162], um die doppelten Wasserstoffbrückenbindungen in Carbonsäure-Dimeren adäquat zu beschreiben. Aufgrund von kooperativen Resonanzeffekten^[163,164] sind doppelte Wasserstoffbrückenbindungen (beispielsweise in Carbonsäure-Dimere) stärker im Vergleich zu gleichwertigen, einfachen Wasserstoff-Bindungen. Normale Kraftfelder, wie das weit verbreitete MM3, vernachlässigen diese Resonanzeffekte und unterschätzen somit die Bindungsenergie der zyklischen, doppelten Wasserstoffbrückenbindungen. Um diese kooperativen Effekte miteinzubeziehen und die Wasserstoff-Bindung in MM- und MD-Simulationen korrekt zu beschreiben, wurde das Kraftfeld MM3 gemäß einer früheren Arbeit^[162] modifiziert.

Für die Simulationen wurden die TMA-/BTB-Netzwerke mit einem TMA- bzw. BTB-Hexamer modelliert; adsorbiert auf einer mit Wasserstoff terminierten Graphen-Lage. Es wurden unterschiedliche Orientierungen und Positionen der Wirts-Netzwerke in Bezug auf die Graphitoberfläche simuliert, allerdings ohne qualitativen oder quantitativen Einfluss auf das Ergebnis. Letzteres unterstreicht die schwache Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat und die geringe Korrugation des Oberflächenpotentials für vergleichsweise große Moleküle. Die MD-Simulationen wurden anhand eines NVT-Ensembles und mittels Berendsen-Thermostat bei Temperaturen von 298 K bzw. 400 K und Zeitinkrementen von 0,1 fs durchgeführt. Bei den MD-Simulationen wurden die z-Koordinaten des Graphitsubstrats fixiert; alle Koordinaten (x, y, z) von zwei Kohlenstoffatomen des Substrats bzw. zweier Sauerstoffatomen des TMA- bzw. BTB-Hexamers wurden ebenfalls fixiert, um eine Rotation zu verhindern. Das Lösungsmittel wurde aufgrund der Komplexität des Problems und der Beschränkungen nicht in den Simulationen berücksichtigt.

4.1.5 Ergebnisse und Diskussion

Wirts-Netzwerke (TMA bzw. BTB) wurden durch Selbst-Assemblierung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche generiert und mithilfe des *LS-SPM* rastertunnelmikroskopisch abgebildet. Sobald das System im thermischen Gleichgewicht war und submolekulare Auflösung des Wirts-Netzwerks erzielt werden konnte, wurde mit Hilfe des Injektionssystems ein Tropfen ($\sim 2.5 \mu\text{L}$) der Gastmolekül-Lösung über eine gebogene Glaskapillare zur Probe hinzugefügt (**siehe Abb. 4-1, a**). Die Zugabe der Gastmolekül-Lösung erfolgte unter visueller Kontrolle (Digitalkamera) und mit einer mechanisch entkoppelten Spritze, die extern (außerhalb des SPM-Aufbaus) angeordnet ist. Die Injektion beeinträchtigte weder die hohe Auflösung der STM-Abbildungen, noch verursachte sie eine signifikante Drift. Die hohe Güte des Injektionssystems wurde durch Zugabe einer Gastmolekül-Lösung zur flüssigen Phase verifiziert, wobei die Positionsstabilität an einem eindeutigen Strukturmerkmal des Wirts-Netzwerkes in zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen bewertet wurde. Es wurde eine Region mit Domänen-Grenzen abgebildet und der laterale Versatz in den zwei STM-Topographien, aufgenommen vor (**Abb. 4-1, b**) und ca. 140 s nach der Injektion (**Abb. 4-1, c**), gemessen. Obwohl auch thermische Drift zu einer lateralen Verschiebung beiträgt, wurde die (mit einem Kreis gekennzeichnete) Domänengrenze um weniger als 2 nm versetzt. Folglich

erweist sich der Injektionsprozess als driftarm und ist somit ausgezeichnet dazu geeignet, die dynamischen Effekte durch Zugabe von Molekül-Lösungen zu untersuchen. Eine simultane Injektion mehreren Lösungen mit unterschiedlichen Molekülen ist ebenso vorstellbar.

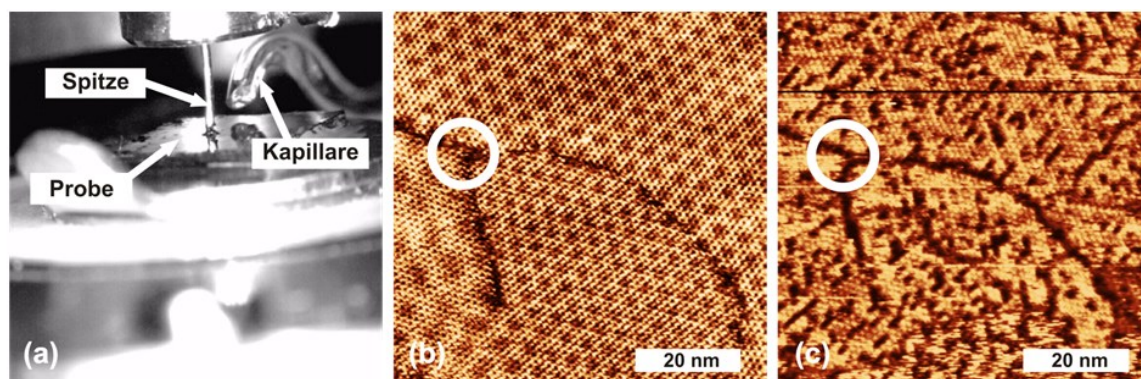


Abb. 4-1: a) Experimenteller STM-Aufbau mit gebogener Glaskapillare zur in-situ-Injektion. Die hohe Positionsstabilität der STM-Spitze bei Injektion der zusätzlichen Molekül-Lösung wird anhand der STM-Topographien (Zeit/Bild: 66,9 s, $U_T = +0,67$ V, $I_T = 81$ pA) demonstriert. b) Übersichts-STM-Topographie einer TMA-Monolage in 9A mit Domänengrenzen (markiert mit weißem Kreis). Zu sehen sind drei verschiedene Moiré-Muster unterschiedlicher Periodizität. Dies wird verursacht durch das Auftreten verschiedener epitaktischer Beziehungen zwischen Adsorbat und Substratgitter und weist auf einen geringen Einfluss des Substrats hin. c) STM-Topographie, aufgenommen ca. 140 s nach Injektion der Gastmolekül-Lösung. Die Kreuzkorrelation beider STM-Topographien ergibt einen geringen seitlichen Versatz von ca. 2 nm.

Anhand des dargestellten Verfahrens wurde die Einlagerungs-Dynamik für COR in TMA-Wirts-Netzwerke in Nonansäure (9A) bzw. Heptansäure (7A) und für COR in BTB-Wirts-Netzwerke (in 9A) charakterisiert. BTB in 7A wurde nicht untersucht, da diese Kombination zu einem lösungsmittel-induzierten Polymorphismus führt und zu einem dicht gepackten Polymorph selbst-assembliert, welches sich nicht als Wirts-Netzwerk eignet.^[139] Die molekularen Strukturen sind in **Abb. 4-2 (a-c)** dargestellt. COR, ein planarer PAH, wurde aufgrund seiner hohen Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat und seiner perfekten geometrischen Kongruenz mit den TMA-Poren als Gastmolekül gewählt.^[143] Durch diese hervorragende Übereinstimmung werden die COR-Moleküle in den TMA-Poren stabilisiert und immobilisiert, und können so mit submolekularer Auflösung abgebildet werden.

Die Selbst-Assemblierung der jeweiligen Wirts-Netzwerke wurde durch Zugabe eines Tropfens gesättigter BTB- oder TMA-Lösung auf das Graphitsubstrat initiiert und anschließend durch die rastertunnelmikroskopische Abbildung verifiziert. Die entsprechenden STM-Topographien und die dazugehörigen Strukturmodelle der beiden Wirts-Netzwerke sind in **Abb. 4-2 (d+e)** dargestellt. Sowohl TMA als auch BTB bilden unter den experimentellen Bedingungen (Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur) poröse, topologisch ähnliche Wabennetze: Beide Tricarbonsäuren adsorbieren planar auf der Graphitoberfläche und alle drei Carboxygruppen jedes Moleküls sind selbst-komplementär durch zyklische, doppelte Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. Die ebene Raumgruppe beider Monolagenstrukturen ist identisch ($P6mm$), wohingegen sich die TMA- und BTB-Netzwerke wesentlich im Gitterparameter (1,7 nm für TMA vs. 3,2 nm für BTB) und dementsprechend auch in ihrer Porengröße ($\sim 1,0$ nm für TMA vs. $\sim 2,8$ nm für BTB) unterschei-

den. Bei den rastertunnelmikroskopischen Abbildungen reiner BTB-Netzwerke konnten regelmäßig zwei unterschiedliche, submolekulare Kontraste beobachtet werden. In dem einen Fall war ein einzelnes BTB-Molekül (mit drei klar voneinander getrennten Erhebungen) in einer dreizähligen Anordnung zu erkennen (**Abb. 4-2, e**). Bei dieser Aufnahme erscheinen die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der STM-Topographie niedriger als die Pore. In einem zweiten, häufiger auftretenden Fall wurde BTB als ausgeschmierte Struktur identifiziert, welche die Kontur des Moleküls wiedergibt (**untere Bildhälfte, Abb. 4-5, a**). Das Auftreten der beiden unterschiedlichen Kontraste konnte nicht in einen systematischen Zusammenhang mit der anliegenden Tunnelspannung gebracht werden und wird den spezifischen Abbildungseigenschaften der jeweils verwendeten STM-Spitze zugeschrieben.

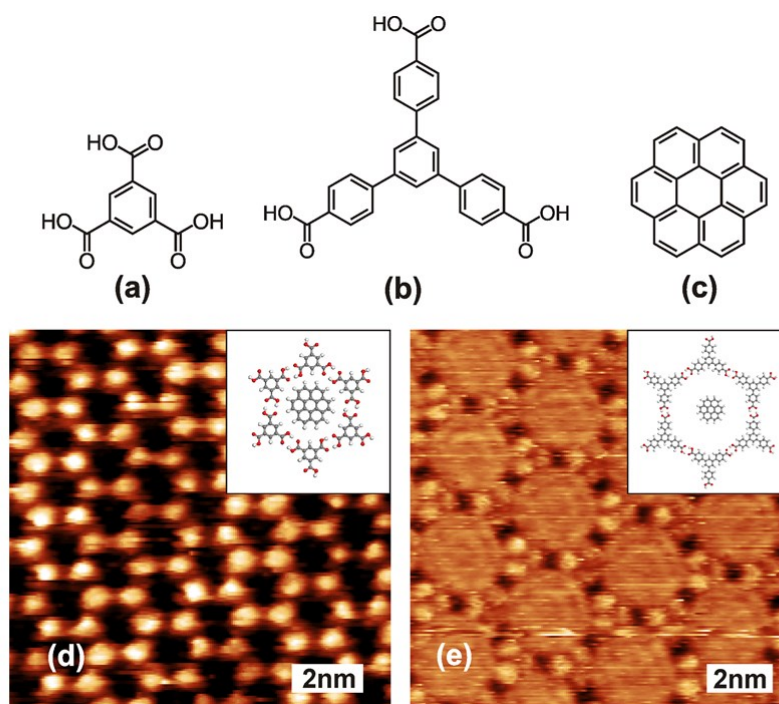


Abb. 4-2: Chemische Strukturen von (a) Trimesinsäure (TMA, $C_9H_6O_6$), (b) 1,3,5 Benzotribenzoesäure (BTB, $C_{27}H_{18}O_6$) und (c) Coronen (COR, $C_{24}H_{12}$). STM-Topographien **reiner** Wirts-Netzwerke aus selbstassembliertem (d) TMA ($U_T = +0,86$ V, $I_T = 57$ pA) und (e) BTB ($U_T = +0,48$ V, $I_T = 48$ pA). Die Einschübe stellen die entsprechenden Wirts-Gast-Strukturen dar und geben die Größenverhältnisse zwischen den hexagonalen Poren und den einzulagernden COR-Gästen wieder.

Um die Dynamik der COR-Einlagerung zu untersuchen, wurde die Gastmolekül-Lösung während der rastertunnelmikroskopischen Abbildung mit Hilfe des zuvor beschriebenen Injektionssystems zur flüssigen Phase hinzugefügt. Die experimentellen Ergebnisse sind in **Abb. 4-3** (TMA in 9A) und **Abb. 4-5** (BTB in 9A) dargestellt (TMA in 7A, **siehe Abb. C-1 im Anhang C**). Dabei wurden in der ersten Bildhälfte der STM-Topographien zunächst die reinen Wirts-Netzwerke abgebildet. Die Zugabe der Gastmolekül-Lösung erfolgte an den (durch horizontale Pfeile) markierten Stellen. Die vertikalen Pfeile kennzeichnen die langsame Scanrichtung. Bei Zugabe einer gesättigten COR-Lösung in 9A kommen theoretisch 90 COR-Moleküle auf eine TMA-Pore und 370 COR-Moleküle auf eine BTB-Pore. Daher ist die Menge an zugeführten COR-Molekülen ausreichend, um alle Poren zu besetzen.

Zwischen der Einlagerung von COR in BTB und der in TMA (beides in 9A) sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Gemessen an der begrenzten Zeitauflösung des Experiments erfolgt die Einlagerung von COR in die vergleichsweise großen BTB-Poren sehr schnell (*siehe Abb. 4-5, a*). Bei der Einlagerung in die TMA-Wirts-Netzwerke hingegen erscheinen die COR-Moleküle (unmittelbar nach der Injektion) zunächst unscharf und streifig. Da die Auflösung des Wirts-Netzwerk hingegen unbeeinträchtigt bleibt, interpretieren wir dieses anfänglich auftretende, unscharfe Erscheinungsbild von COR nicht als Verlust der Auflösung, sondern als transienten Zwischenzustand der Adsorption. Auch wenn die COR-Moleküle bereits über den TMA-Poren zentriert sind, erscheinen die Gäste zunächst deutlich breiter abgebildet als man von ihren geometrischen Dimensionen erwarten würde (*siehe Einfügung in Abb. 4-3, b*). In diesem Zwischenzustand werden die COR-Moleküle weiterhin unscharf bzw. gestreift und ohne submolekulare Auflösung abgebildet. Im Verlauf der rastertunnelmikroskopischen Abbildung ändert sich allerdings der Kontrast, ohne jegliche Optimierung der Scan-Parameter oder der Messspitze, hin zum bekannten Erscheinungsbild von binären COR-TMA-Netzwerken. Dies wurde in über 25 unabhängigen experimentellen Durchläufen bestätigt (*siehe Einfügung in Abb. 4-3, c*). Daraufhin konnten auch die COR-Moleküle mit submolekularer Auflösung abgebildet werden, was auf eine Immobilisierung der Gäste innerhalb der TMA-Poren hinweist. Das TMA-Wirts-Netzwerk selbst wurde durch die Einlagerung von COR nicht beeinflusst. Innerhalb des experimentellen Fehlers blieben der Gitterparameter, die Orientierung und die laterale Ausdehnung der TMA- bzw. BTB-Domänen gleich.

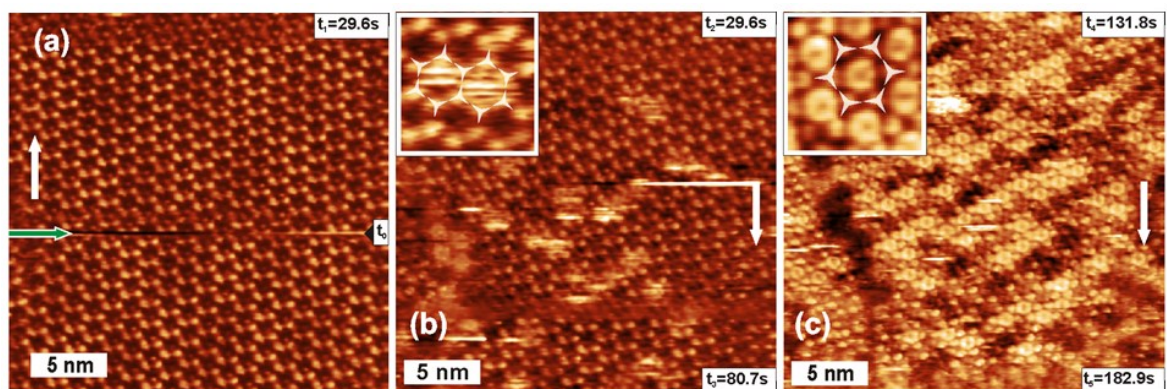


Abb. 4-3: Einlagerung von COR in die TMA-Wirts-Netzwerke in 9A. a) STM-Topographie der selbst-assemblierten TMA-Wirts-Netzwerke in 9A; der horizontale Pfeil markiert die Position und den Beginn (t_0) der Gast-Einlagerung. b) STM-Topographie mit transienten Zwischenzustand der Gastmoleküle. Die Einschübe zeigen Details der COR-Gäste in diesem Zwischenzustand und im Endzustand mit Illustration des TMA-Netzwerks (hexagonale Struktur aus grauen Dreiecken). c) STM-Topographie des Endzustandes, bei dem die Gastmoleküle vollständig in das TMA-Netzwerk eingelagert sind und mit submolekularer Auflösung abgebildet werden können. (Parameter: $U_T = +0,73\text{ V}$, $I_T = 71\text{ pA}$, und $T = 297,0\text{ K}$ für alle Topographien).

Auch für verschiedene COR-Konzentrationen wurden deutliche Unterschiede hinsichtlich der Einlagerungs-Dynamik festgestellt. Der Gleichgewichtszustand der Porenbesetzung hängt von der resultierenden Endkonzentration der Gastmolekül-Lösung in der flüssigen Phase ab. Bei geringen COR-Konzentrationen werden nicht mehr alle Poren besetzt. Statistische Analysen bezüglich der räumlichen Verteilung der besetzten Poren zeigen eine nicht-zufällige Verteilung der Gäste, bei der die COR-Moleküle zu einer Clusterbildung neigen. Die experimentell bestimmte, durchschnitt-

liche Anzahl von besetzten Nachbar-Poren für jedes Gastmolekül war signifikant höher als es für eine zufällige Verteilung zu erwarten wäre. Allerdings bleibt an dieser Stelle unklar, wie die anziehende Wechselwirkung zwischen den Gast-Molekülen zustande kommt.

Auch die bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung beobachtete Einlagerungsrate hing stark von der COR-Konzentration der injizierten Lösung ab. Anhand einer experimentellen Serie mit unterschiedlichen COR-Konzentrationen und TMA als Wirts-Netzwerk wurde gezeigt, dass eine geringere Konzentration zu einer signifikant niedrigeren COR-Einlagerungsrate führt (*siehe Abb. 4-4, bzw. Abb. C-2 im Anhang C*). Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der COR-Einlagerung in BTB-Netzwerke erlangt. Eine niedrige Gast-Konzentration führt dazu, dass die COR-Moleküle zeitverzögert an der Grenzfläche ankommen, während die Einlagerung selbst entsprechend schnell erfolgt. Letzteres ist einer konzentrationsabhängigen „Ankunftsrate“ der Gastmoleküle an die Grenzfläche geschuldet, wodurch die Einlagerung von COR bei einer geringen Konzentration der Gastmolekül-Lösung zu einem diffusionsbegrenzten Prozess wird. Demnach müssen die Gastmoleküle zunächst durch den Flüssigkeitsfilm diffundieren, um an die Grenzfläche zu gelangen. Die treibende Kraft für die Diffusion, der Konzentrationsgradient, ist bei einer geringen COR-Konzentration kleiner und folglich benötigt die Diffusion der COR-Moleküle zur Grenzfläche mehr Zeit. Der (ausschließlich bei Einlagerung von COR in TMA-Netzwerke) auftretende transiente Zwischenzustand wurde allerdings auch bei sehr geringen COR-Konzentrationen beobachtet, wodurch die COR-Diffusion als mögliche Ursache ausgeschlossen werden kann.

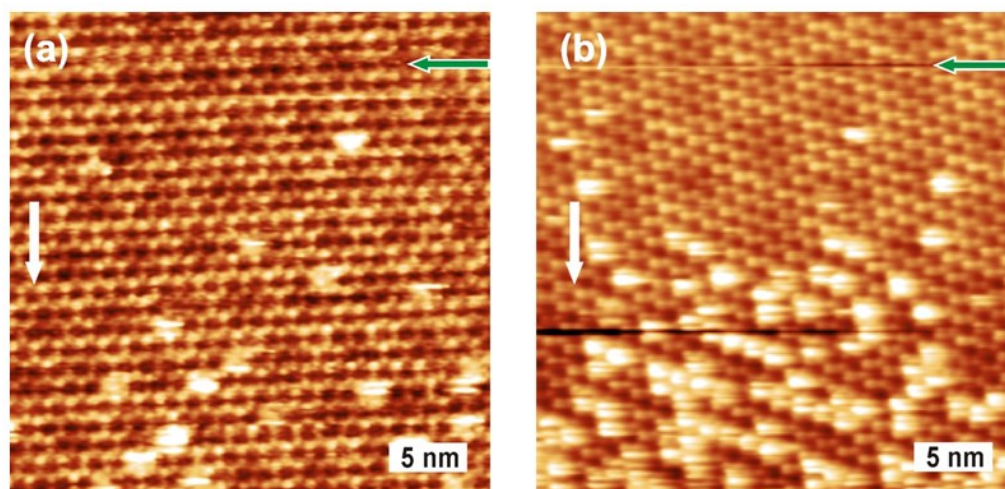


Abb. 4-4: STM-Topographien zur Demonstration der konzentrationsabhängigen Einlagerungsrate von **COR** in das **TMA**-Netzwerk in **9A**. Der horizontale, grüne Pfeil markiert den Zeitpunkt der Injektion verdünnter COR-Lösungen zu dem bereits selbstassemblierten Wirts-Netzwerk. Die COR-Gastmolekül-Konzentration ist in (b) doppelt so hoch wie in (a), was zu einer signifikant höheren Einlagerungsrate führt. Parameter: (a) $U_T = +0,81$ V, $I_T = 84$ pA und (b) $U_T = +0,65$ V, $I_T = 50$ pA.

Die Einlagerung von COR-Gästen aus gesättigter Lösung in die deutlich größeren Poren des BTB-Wirts-Netzwerks verlief grundlegend anders. Im Gegensatz zu der Einlagerung von COR in TMA, bei der durch unscharfe (ausgeschmierte) STM-Abbildung ein auftretender Zwischenzustand beobachtet wurde, erfolgte die Einlagerung von COR-Molekülen in das BTB-Wirts-Netzwerk in weniger als 0,5 s (d.h. verhältnismäßig schnell, gemessen an der Zeitauflösung des Experiments). Nach der vergleichsweise raschen Einlagerung änderte sich der Kontrast in der Pore nicht mehr

über die Zeit, was darauf hindeutet, dass das Gleichgewicht bereits erreicht war. Im Gegensatz zu COR in TMA erschienen COR-besetzte BTB-Poren mit erhabener STM-Topographie innerhalb der Poren und es konnte keine submolekulare Auflösung der eingelagerten Gäste erzielt werden. Dennoch weist ein signifikanter Höhenunterschied zwischen den anfänglich leeren und den besetzten Poren eindeutig auf die Einlagerung von COR-Gästen hin. Im Vergleich zu TMA sind die Poren des BTB-Netzwerks wesentlich größer und es gibt keine geometrische Übereinstimmung zwischen COR-Molekülen und BTB-Poren. Die exakte Anzahl der eingelagerten COR-Gäste pro BTB-Pore kann jedoch nicht anhand der STM-Daten bestimmt werden. Da das BTB-Netzwerk zugleich mit submolekularer Auflösung abgebildet wurde, ist der undeutliche Kontrast innerhalb der Poren eher physikalischen Gründen zuzuordnen als technischen Schwierigkeiten. Vielmehr wird durch die Mobilität (bzw. die fehlende Immobilisierung) der COR-Gäste in der weiträumigen BTB-Pore die Auflösung der rastertunnelmikroskopischen Abbildung gemindert.^[165] Bei hoch konzentrierten COR-Lösungen ist die Grundannahme, dass eine BTB-Pore mit der maximal möglichen Anzahl an COR-Moleküle besetzt wird. Entsprechende MM-Simulationen ergaben, dass in einer planaren Adsorptionsgeometrie jede BTB-Pore bis zu vier COR-Moleküle aufnehmen kann.

Zur Beurteilung der Mobilität von COR-Gästen in BTB-Poren wurden MD-Simulationen bei einer Simulationstemperatur von 298 K durchgeführt. Die MM-optimierten Geometrien von vier (planar adsorbierten) COR-Molekülen in einer BTB-Pore dienten als Ausgangsstrukturen für die MD-Simulationen. Dabei lieferten alle Durchläufe das gleiche Ergebnis: Ein COR-Molekül wird aus der BTB-Pore verdrängt, während die drei verbleibenden COR-Gäste um eine Gleichgewichtsposition oszillieren (*vgl. Abb. C-5 und Abb. C-6 im Anhang C* für die Darstellung der COR-Bewegung und eine detaillierte Analyse der Trajektorien). Zu begründen ist dieses (unerwartete) Ergebnis durch Betrachtung der Enthalpie und Entropie. Für drei COR-Moleküle in einer BTB-Pore beträgt die MM-abgeleitete Adsorptionsenergie pro COR-Molekül 161,5 kJ/mol, während für vier COR-Moleküle in einer Pore die Adsorptionsenergie pro Molekül mit 156,1 kJ/mol etwas kleiner ist. Folglich ist die gesamte Adsorptionsenergie von vier Gästen pro Pore eigentlich größer als die von drei Gästen. In Bezug auf die Enthalpie pro Molekül ist es jedoch günstiger, alle Poren jeweils mit drei anstatt vier COR-Gästen zu füllen. Der zweite zu berücksichtigende Faktor ist die Entropie. Die Desorption des vierten COR-Moleküls aus der Pore bringt einen Entropiegewinn mit sich, sowohl durch die Zunahme der Translations- und Rotationsentropie des desorbierten Moleküls als auch durch die erhöhte Mobilität der drei (in der Pore verbleibenden) COR-Moleküle. Beide Beiträge führen zu einer thermodynamischen Stabilisierung der Besetzung (der BTB-Poren) mit drei COR-Gästen (insbesondere bei höheren Temperaturen).

Die verbleibende Mobilität der drei in der BTB-Pore adsorbierten COR-Moleküle erklärt den charakteristischen Kontrast innerhalb der Poren in STM-Topographien. Aus STM-Experimenten und MD-Simulationen lässt sich schließen, dass die laterale Immobilisierung von COR-Gästen in BTB-Poren weniger wirksam ist als in den geometrisch perfekt abgestimmten TMA-Poren. Da sich der STM-Kontrast in den besetzten BTB-Poren nicht über die Zeit änderte, schlussfolgern wir, dass das Gleichgewicht in weniger als 0,5 s erreicht wird. Auch bei der Injektion verdünnter COR-Lösung (ca. 4% Sättigung) wurde in den BTB-Netzwerken kein Zwischenzustand beobachtet, sondern immer eine direkte Einlagerung (*siehe Abb. C-3 im Anhang C*). Alle besetzten Poren

erschieden mit ähnlichem Kontrast, was auf eine gleichmäßige Besetzung mit identischer Anzahl von COR-Molekülen hindeutet. Der wesentliche Unterschied für niedrigere COR-Konzentrationen war eine zeitliche Verzögerung zwischen Injektion und Einlagerung, was für einen begrenzenden Einfluss der Diffusion auf die Einlagerungsrate spricht.

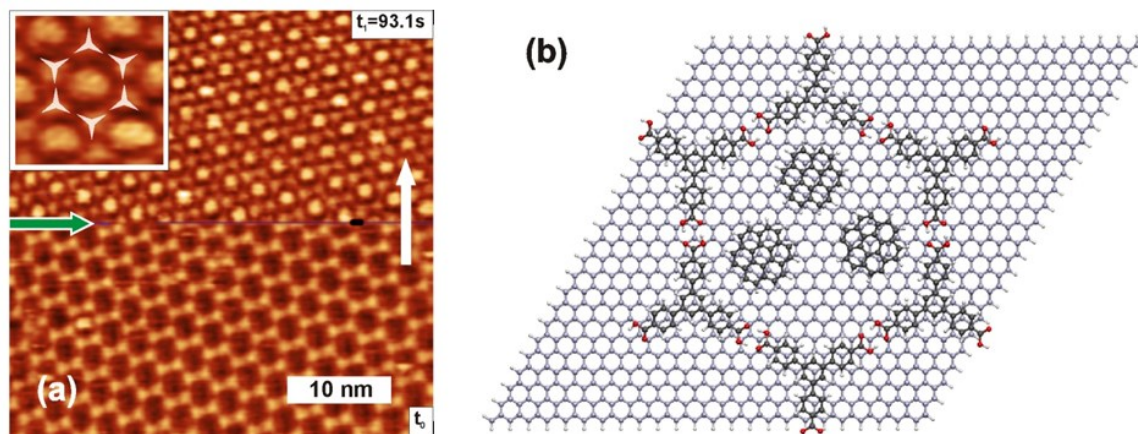


Abb. 4-5: a) STM-Topographie der **COR**-Einlagerung in die **BTB**-Wirts-Netzwerke in **9A** (Parameter: $U_T = +0,76$ V, $I_T = 51$ pA, und $T = 297$ K). Der weiße Pfeil markiert die langsame Scan-Richtung, der horizontale Pfeil den Zeitpunkt der Injektion einer gesättigten COR-Lösung, einhergehend mit einer leichten Störung in der Abbildung. Der Kontrast in den Poren ändert sich innerhalb 1-3 Scanzeilen, d.h. in weniger als 0,5 s. Der Bildeinschub zeigt die detaillierte Ansicht einer besetzten Pore, dabei sind die sechs begrenzenden BTB-Moleküle durch hellgraue Dreiecke dargestellt. b) Geometrie-optimierte MM-Simulation von drei COR-Molekülen innerhalb einer BTB-Pore. Obwohl theoretisch bis zu vier COR-Moleküle in eine BTB-Pore passen, weisen MD-Simulationen darauf hin, dass dieser Zustand instabil ist und infolgedessen ein COR-Molekül wieder desorbiert. Aufgrund der lateralen Beweglichkeit der (lose gepackten) COR-Moleküle in der BTB-Pore kann jedoch keine molekulare Auflösung erzielt werden, die einen experimentellen Beleg für die postulierte Struktur liefert.

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde (zur Ursachenklärung des bei Einlagerung von COR in TMA-Netzwerke (in **9A**) auftretenden Zwischenzustandes) durch Molekular-Mechanik (MM) und Molekular-Dynamik (MD) Simulationen ergänzt. Zunächst wurde MM angewendet, um die Energetik der COR-Einlagerung in beide Netzwerke zu quantifizieren, und um mögliche energetische Barrieren für den Einlagerungsprozess zu identifizieren. Die Geometrie-optimierten Strukturen von einem einzelnen COR-Molekül in einer TMA-Pore und von drei COR-Molekülen in einer BTB-Pore sind in **Abb. 4-2 (d)** und **Abb. 4-5 (b)** dargestellt. Die Adsorptionsenergie von COR in einer TMA-Pore beträgt 183,7 kJ/mol und liegt damit signifikant höher als der Durchschnittswert (161,5 kJ/mol pro Molekül) bei Adsorption dreier COR-Moleküle in einer BTB-Pore.

Aufgrund der perfekten geometrischen Übereinstimmung der COR-Moleküle mit den TMA-Poren werden die eingebauten Gastmoleküle zusätzlich durch 18 Wasserstoffbrückenbindungen mit der Porenwand stabilisiert (6 C-H...O_{carbonyl} und 12 C-H...O_{hydroxyl} Wasserstoffbrückenbindungen, *siehe Abb. C-4 im Anhang C*). Diese Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer bevorzugten azimuthalen Orientierung der COR-Moleküle innerhalb der TMA-Poren, übereinstimmend mit der in MM gefundenen hohen Rotationsbarriere von ca. 10,0 kJ/mol. Bei Raumtemperatur sollte diese Barriere thermisch aktivierte Rotationsbewegungen mit einer hohen Rate

erlauben, vorausgesetzt es werden Standardwerte von $10^{13} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für den präexponentiellen Faktor angenommen. Hingegen weisen hochaufgelöste STM-Topographien von (in einem TMA-Netzwerk) immobilisierten COR-Molekülen deutlich nicht rotationssymmetrische submolekulare Kontrastmerkmale auf.^[143] Um diese scheinbar widersprüchlichen Resultate zusammenzubringen, wird angenommen, dass im Vergleich zur Verweilzeit des COR-Gastes in einer der sechs rotations-symmetrischen Potentialminima das Rotations-Ereignis selbst extrem schnell abläuft. Daher zeigt der über die Zeit gemittelte STM-Kontrast augenscheinlich immobilisierte COR-Moleküle. Die Energie der COR-TMA-Wasserstoffbrückenbindungen kann durch einen Vergleich zwischen der Adsorptionsenergie von COR auf reinem Graphit und der von COR in einer TMA-Pore (umfasst sowohl COR-TMA- als auch COR-Graphit-Bindungen) abgeschätzt werden. Letztere ist 39,7 kJ/mol höher; folglich trägt jede der 18 Wasserstoffbrückenbindungen durchschnittlich 2,2 kJ/mol zur gesamten Bindungsenergie bei. Der typische Bindungsenergiebereich von C–H•••O Wasserstoffbrückenbindungen ist mit 4 kJ/mol – 8 kJ/mol^[166] vergleichsweise höher. Die zugehörigen O•••H Bindungslängen dieser stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen liegen bei 2,5 Å, während der entsprechende Abstand für COR in TMA hingegen in etwa 2,74 Å beträgt. Hier wird die Bindungslänge durch die geometrische Beziehung zwischen COR und den TMA-Poren bestimmt; dementsprechend führt die größere Distanz zu einer schwächeren Wasserstoffbrückenbindung.

Trotz dieser starken, richtungsabhängigen Wirts-Gast-Interaktion wird die Struktur des TMA-Wirts-Netzwerkes nicht beeinträchtigt, d.h. die Poren werden bei der Einlagerung weder geweitet noch verengt, was durch MM an einer einzelnen TMA-Pore auf Graphit verifiziert wurde. Der Abstand zwischen den Zentren der diametral gegenüberliegenden TMA-Moleküle beträgt 1,86 nm und ändert sich nicht signifikant durch die COR-Einlagerung. Eine Weitung oder Verengung der Poren in Wirts-Netzwerken aufgrund der Einlagerung von Gästen würde auch benachbarte Poren beeinflussen und damit deren Wirts-Eigenschaften verändern.

Um mögliche energetische Barrieren für die COR-Einlagerung in TMA-Poren zu identifizieren, wurde anhand von MM-Simulationen die Energie eines azimuthal und horizontal ausgerichteten Gastmoleküls als Funktion seiner vertikalen Distanz zur Graphitoberfläche bestimmt. Die **Abb. 4-6** vergleicht die Energien von COR oberhalb TMA auf Graphit und von COR über reinem Graphit. Die Differenz zwischen den beiden Energiekurven stellt die zusätzliche Stabilisierung der COR-Moleküle durch das TMA-Netzwerk dar, welche bereits ca. 0,5 nm oberhalb der Gleichgewichtsposition wirksam wird. Zwar konnte sich die Geometrie der Wirts-Poren hier bei jedem Schritt anpassen, aber die Positionsänderungen der Atome von TMA-Molekülen waren geringer als 0,075 Å, relativ zu den Koordinaten des ungefüllten TMA-Hexamers. Die Energiekurve in **Abb. 4-6** gibt keine Hinweise auf energetische Barrieren für die Einlagerung. In der Gleichgewichtsposition ergibt sich ein Abstand von 0,34 nm zwischen Graphit und COR.

Zusammenfassend zeigen die MM-Simulationen eine perfekte Anpassung von COR an das TMA-Netzwerk; die TMA-Poren verändern sich nicht durch die Gast-Einlagerung und es gibt starke Wirts-Gast-Interaktionen über Wasserstoffbrücken. Allerdings konnte keine Barriere gefunden werden, die den verzögerten Einbau von COR in das TMA-Netzwerk erklärt.

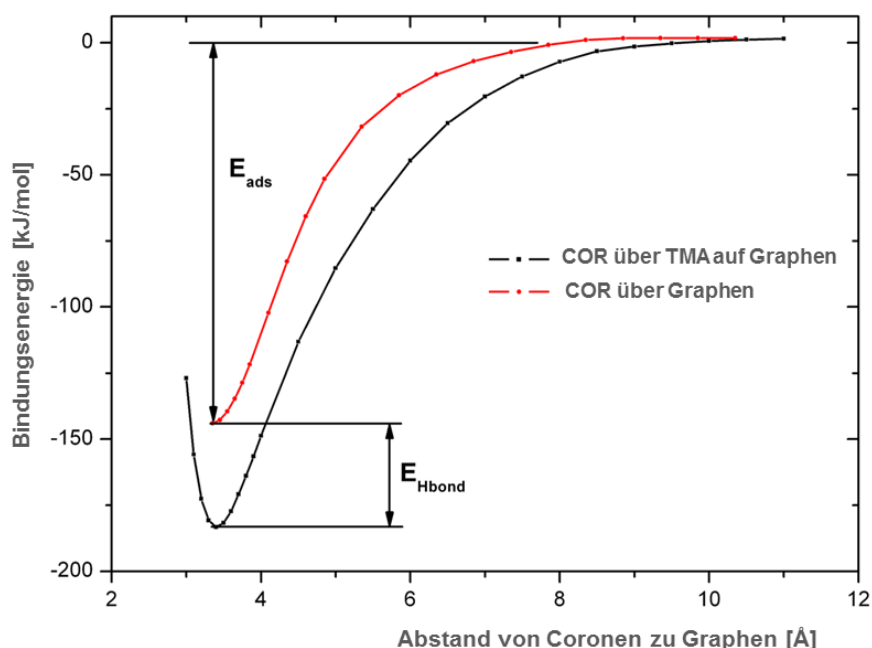


Abb. 4-6: Aus MM abgeleitete Adsorptionsenergien von COR auf reinem Graphen (rote Kurve) und COR über einer hexagonalen TMA-Pore auf Graphen (schwarze Kurve) als Funktion des vertikalen Abstandes. Die abstandsabhängige Energiedifferenz ergibt sich aus der zusätzlichen Stabilisierung von COR durch das TMA-Wirts-Netzwerk.

Folgend wird eine weitere Möglichkeit für den Zwischenzustand der Einlagerung betrachtet: Die MM-Simulationen zeigen einen metastabilen Adsorptionszustand von COR direkt auf TMA mit einer relativ großen Adsorptionsenergie von 74,5 kJ/mol. Die geometrieoptimierte Struktur ist in **Abb. 4-7 (Bild b)** dargestellt. Davon ausgehend wurden MD-Simulationen durchgeführt, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der metastabilen Adsorption von COR auf TMA und des experimentell beobachteten Zwischenzustands zu untersuchen.

Bei einer MD-Simulationstemperatur von 298 K bleibt COR für die simulierte Zeitspanne von 0,4 ns an der metastabilen Adsorptionsstelle adsorbiert, die Trajektorie des Massenschwerpunktes ist in **Abb. 4-8 (Bild a, braune Punkte)** dargestellt. Längere simulierte Zeitspannen von bis zu 10 ns (unter Verwendung eines längeren Zeitinkrements, d.h. 1,0 fs anstelle von 0,1 fs) lieferten qualitativ ähnliche Ergebnisse. Wird jedoch die Simulationstemperatur auf 400 K erhöht, so wandert COR innerhalb der ersten 70 ps von der metastabilen Adsorptionsposition hin zur stabilen Adsorptionskonfiguration im Zentrum der Pore. Die entsprechende Trajektorie des Massenschwerpunktes ist in **Abb. 4-8 (b)** dargestellt. Da das Lösungsmittel in den dargestellten MD-Simulationen nicht berücksichtigt werden kann, wird für eine realistischere Beschreibung des Systems eine höhere Simulationstemperatur verwendet: Die erhöhte Simulationstemperatur steigert die Mobilität des Adsorbats und erleichtert die Desorption, wodurch die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und der darin gelösten Moleküle initiiert wird. Insgesamt zeigen die Simulationen, dass innerhalb der durch MD zugänglichen kurzen Zeitspannen ein metastabiler Zwischenzustand der Adsorption von COR auf TMA bei Raumtemperatur existieren kann.

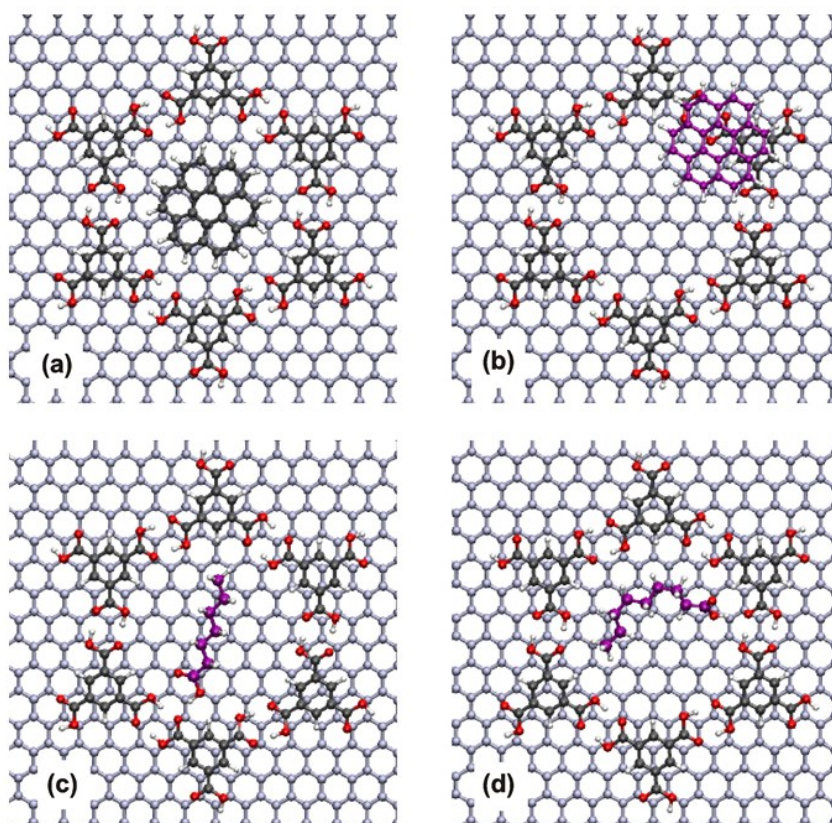


Abb. 4-7: MM optimierte Adsorptions-Geometrien von COR und Lösungsmittel-Molekülen in einer hexagonalen TMA-Pore. a) Struktur von eingelagertem COR. Das Gastmolekül wird durch 18 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich stabilisiert. b) Struktur der metastabilen COR-Adsorption direkt auf dem TMA-Netzwerk mit einer berechneten Adsorptionsenergie von 74,5 kJ/mol. Repräsentative Adsorptionskonfigurationen eines einzelnen (c) 7A- und (d) 9A- Lösungsmittel-Moleküls innerhalb einer TMA-Pore.

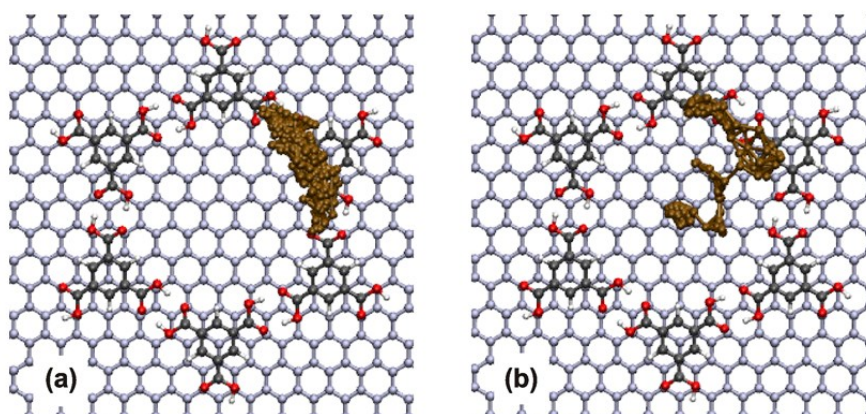


Abb. 4-8: MD Simulationen der metastabilen COR-Adsorption auf einem TMA-Netzwerk. Zunächst wurde COR in seiner metastabilen Position auf TMA adsorbiert, dann wurde die zeitliche Entwicklung für (a) eine Temperatur von 298 K und einer Zeitspanne von 0,4 ns und (b) eine Temperatur von 400 K und einer Zeitspanne von 0,3 ns simuliert. Die dunkelbraunen Punkte repräsentieren die Trajektorie des Massenschwerpunktes der COR-Moleküle.

Wenngleich MD-Simulationen die Adsorption von COR in einen metastabilen Zwischenzustand bereits als mögliche Erklärung für die verzögerte Einlagerung aufzeigen, so unterscheiden sich die Zeitskalen von Simulation und Experiment jedoch um zehn Größenordnungen. Um den Einfluss weiterer Parameter zu untersuchen, wurden zusätzlich Experimente in einem anderem Lösungsmittel (7A) durchgeführt.

Die Selbstassemblierung von TMA aus gesättigten 7A-Lösungen liefert die gleiche hexagonale Struktur wie in 9A^[167]. Entsprechend konnten in 7A vergleichbare Einlagerungsexperimente von COR durchgeführt werden. Im Gegensatz zu der Einlagerung von COR in TMA in 9A, wurde in den Experimenten mit dem kurzkettigen Lösungsmittel 7A meist kein langlebiger Zwischenzustand beobachtet (*siehe Abb. C-1 im Anhang C*). Stattdessen erfolgte in 7A die COR-Einlagerung in das TMA-Netzwerk relativ schnell und liefert qualitativ ähnliche Ergebnisse wie die Einlagerung von COR in die größeren BTB-Poren. Da in 9A nie eine vergleichbar schnelle COR-Einlagerung (ohne Zwischenzustand) beobachtet wurde, weisen diese zusätzlichen Experimente in 7A deutlich auf einen Einfluss des Lösungsmittels auf die COR-Einlagerungsdynamik hin.

Es ist davon auszugehen, dass die Poren der Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche nicht völlig leer sind, sondern durch Lösungsmittel oder weitere gelöste Moleküle besetzt sind.^[168] Allerdings ist die Stabilisierungsenergie der eingelagerten Lösungsmittel-Moleküle aufgrund ihrer geringeren Größe und den Einschränkungen durch die Porengeometrie reduziert, was zu einem dynamischen Gleichgewicht mit ständigem Austausch führt. Die STM-Topographien repräsentieren allerdings nur den zeitlichen Mittelwert dieses dynamischen Gleichgewichts. Eindeutige Kontrastmerkmale, die es ermöglichen würden auf die Adsorptionsgeometrie der Lösungsmittel-Molekülen zu schließen, werden i.d.R. nicht beobachtet. Die geometrische Relation zwischen Pore und Lösungsmittel-Molekül wird in **Abb. 4-7 (c+d)** anhand MM-optimierter Geometrien für die Co-Adsorption eines einzelnen 7A- bzw. 9A-Moleküls in einer TMA-Pore veranschaulicht. Während die TMA-Poren generell zu klein sind, um ein vollständig ausgedehntes 9A-Lösungsmittel-Molekül aufzunehmen, passt ein gefaltetes 9A-Lösungsmittel-Molekül hingegen gut in die TMA-Pore (**Abb. 4-7, d**) und kann durch die Wechselwirkung mit den Porenwänden zusätzlich stabilisiert werden. Eine BTB-Pore bietet ausreichend Platz für mehrere ausgedehnte 9A-Moleküle, allerdings bleibt deren Packung dabei eher locker. Aus Thermo-Desorptionsspektroskopie-Experimenten (engl.: Temperature Programmed Desorption; TPD) ist bekannt, dass die Adsorptionsenergien von Alkanen und Fettsäuren auf Graphit linear mit der Länge der aliphatischen Kette zunehmen.^[91] Wenngleich diese Ergebnisse aus geordneten Monolagen gewonnen wurden, bei denen die Fettsäuren über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisieren, so gelten sie qualitativ auch für die Co-Adsorption von Fettsäuren in Poren von Wirts-Netzwerken, wie nachfolgend durch MM-Simulationen gezeigt wird.

Die berechnete Adsorptionsenergien von 9A in TMA-Poren reichen bis zu 100,8 kJ/mol (für die stabilste Adsorptionskonfiguration, die eine Wasserstoffbrückenbindung an die TMA-Moleküle beinhaltet), während 7A etwas weniger stark adsorbiert (bis zu 94,6 kJ/mol): die bessere geometrische Übereinstimmung von 7A mit den TMA-Poren wird durch die kürzere Kettenlänge und der damit verbundenen geringeren Wechselwirkung mit der Graphitoberfläche kompensiert. In den bedeutend größeren BTB-Poren können zwei verschiedene Adsorptionspositionen mit entsprechenden Adsorptionsenergien auftreten: (I) An den Kanten der Poren, wo die Lösungsmit-

telmoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit BTB bilden können, betragen die Adsorptionsenergien bis zu 104,7 kJ/mol für 9A und 87,4 kJ/mol für 7A. (II) In den Zentren der Poren sind die Adsorptionsenergien vergleichbar mit denen auf reinem Graphit: bis zu 70,7 kJ/mol für 9A und 57,3 kJ/mol für 7A. Demnach adsorbieren die Lösungsmittelmoleküle weniger stark im Zentrum der Pore. In beiden Fällen zeigen die MM-Simulationen, dass die Adsorptionsenergien von 7A immer geringer sind als die von 9A. Folglich sind die Desorptionsraten von Fettsäuren mit geringerer Kettenlänge höher, wodurch bei 7A eine höhere Austauschdynamik mit der flüssigen Phase stattfindet als bei 9A.

Um die Abhängigkeit der COR-Einlagerung von Lösungsmittel und Porengröße letztlich zu begründen, ist anzunehmen, dass die Dauer des Zwischenzustands der Adsorption maßgeblich von der Zeit bestimmt wird, die erforderlich ist, um Co-adsorbierte Lösungsmittelmoleküle aus der Pore zu verdrängen. Wie die MD-Simulationen zeigen, hat die exakte geometrische Übereinstimmung von COR und TMA-Poren ebenfalls einen Einfluss, da es dadurch zu einer entropischen Barriere für die Einlagerung kommt. Da in 7A jedoch kein Zwischenzustand bei der COR-Einlagerung in TMA beobachtet werden konnte, lässt sich annehmen, dass diese entropische Barriere den experimentell beobachteten Zwischenzustand nicht begründet.

Den MM-Simulationen zufolge ist die durchschnittliche Stabilisierungsenergie von 9A in TMA-Poren größer als die von 7A. Weiterhin ist die Stabilisierungsenergie beider Lösungsmittelmoleküle in den kleineren TMA-Poren höher als in den BTB-Poren, insbesondere bei Adsorption im Zentrum der Pore. Entsprechend erfolgt die Lösungsmitteldesorption (als notwendiges, vorangehendes Ereignis für die Einlagerung von COR) in der größeren BTB-Pore wesentlich schneller. Darüber hinaus kann in den kleineren TMA-Poren die Lösungsmitteldesorption durch Adsorption von COR in der Porenumgebung (sowohl in einem Zwischenzustand auf TMA als auch oberhalb der lösungsmittelgefüllten Pore) sterisch beeinflusst werden. Für die größeren BTB-Poren kann eine eingeschränkte Lösungsmitteldesorption jedoch ausgeschlossen werden, da ein einzelnes COR-Molekül nur einen Bruchteil der Pore abdeckt und für die Desorption der Lösungsmittelmoleküle ausreichend Platz bietet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die höhere Stabilisierungsenergie von 9A-Lösungsmittel-Molekülen und die eingeschränkte Lösungsmitteldesorption in den kleineren TMA-Poren (möglicherweise im Zusammenwirken mit einer hohen entropischen Barriere aufgrund der exakten geometrischen Übereinstimmung) das Auftreten eines Zwischenzustandes für die COR-Einlagerung in TMA-Poren in 9A erklären. Die geringere Adsorptionsenergie von 7A in TMA-Poren reduziert die Zeit, die erforderlich ist, die zuvor adsorbierten Lösungsmittelmoleküle durch COR zu verdrängen, sodass der Zwischenzustand mit der Zeitauflösung der STM-Experimente nicht mehr beobachtet werden kann.

4.1.6 Zusammenfassung und Ausblick

Erstmalig wurde die Einlagerungs-Dynamik von molekularen Gästen in zweidimensionale Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Während der rastertunnelmikroskopischen Abbildung von supramolekularen Wirts-Netzwerken wurde der flüssigen Phase eine Gastmolekül-Lösung zugeführt. Dabei konnte für die Einlagerung von COR in TMA-Netzwerke ein transienter Zwischenzustand identifiziert werden. Hingegen erfolgte in analogen Experimenten

die Einlagerung von COR in ein BTB-Netzwerk, dessen Poren deutlich größer als die COR-Gäste sind, in weniger als 0,5 s. Zur Klärung des Zwischenzustandes wurde für das TMA-Netzwerk auch die Lösemittelabhängigkeit untersucht. Dabei wurde der Zwischenzustand stets in 9A, aber nur sehr selten in 7A beobachtet. MM- und MD-Simulationen wurden durchgeführt, um die Natur dieses Zwischenzustandes zu klären. Die MM-Berechnungen zeigen eine perfekte geometrische Anpassung von COR an die TMA-Poren mit einer zusätzlichen Stabilisation der Gastmoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Geometrie der Wirts-Pore wird durch die Einlagerung jedoch nicht beeinflusst. Ferner zeigen MM-Struktursimulationen, dass bis zu vier COR-Moleküle in der größeren BTB-Pore untergebracht werden können, während MD-Simulationen auf eine stabile Adsorption von nur drei COR-Molekülen hindeuten. Aufgrund der lockeren Passform und der Restmobilität der drei COR-Gäste in der BTB-Pore ist es nicht möglich, die Gäste mit molekularer Auflösung zu abbilden. Die MM-Simulationen geben keine Hinweise auf eine energetische Barriere für die Einlagerung von COR in TMA, jedoch auf eine metastabile Adsorptionsposition von COR auf dem TMA-Netzwerk. Anhand von MD-Simulationen wurde die zeitliche Entwicklung dieses metastabilen Zustands näher untersucht. Diese bleibt bei Raumtemperatur für die mittels MD zugänglichen Zeitspannen bestehen, wohingegen die COR-Einlagerung bei leicht erhöhten Temperaturen in weniger als 1 ns erfolgt. Wenngleich MD-Simulationen eine mögliche Erklärung für den beobachteten Zwischenzustand liefern, bietet die experimentell ermittelte Lösungsmittelabhängigkeit eine plausiblere Begründung: Die Poren der Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche sind nicht leer, sondern mit Lösungsmittel-Molekülen besetzt. Eine Adsorptionsgeometrie in den STM-Abbildungen ist aufgrund der hoch dynamischen Lösungsmittel-Co-Adsorption nicht erkennbar. Dennoch müssen die Lösungsmittel-Moleküle bei der Einlagerung von COR zunächst aus den Poren verdrängt werden. Die Dynamik dieses Prozesses ist aufgrund der jeweiligen Adsorptionsenergie für 7A viel höher als für 9A und für die größeren BTB-Poren viel höher als für die kleineren TMA-Poren. Dies erklärt, warum der transiente Zwischenzustand der COR-Einlagerung nur für TMA-Netzwerke und hauptsächlich in 9A beobachtet werden konnte.

Die hier vorgestellte experimentelle Technik ermöglicht die Beobachtung von dynamischen Prozessen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche auf molekularer Ebene. Es wurde gezeigt, dass die rastertunnelmikroskopische Abbildung auch unter Zugabe einer zusätzlichen Lösung zur flüssigen Phase kontinuierlich mit submolekularer Auflösung fortgesetzt werden kann. In dieser Studie enthält die zusätzlich injizierte Lösung Gastmoleküle für die Co-Adsorption in Wirts-Netzwerken. Diese experimentelle Technik kann jedoch auch dazu verwendet werden, die Lösungsmittelkonzentration zu variieren oder Lösungen zu mischen, um einen direkten Einfluss auf molekulare Monolagen an der Grenzfläche zu untersuchen. Wenngleich die zeitliche Auflösung in diesen Experimenten begrenzt ist, so hat diese Methode jedoch das Potenzial, grundlegende Einblicke in die dynamischen Prozesse an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zu liefern und damit zum grundlegenden Verständnis der supramolekularen Selbstassemblierung beizutragen.

4.2 Post-Synthetische Entkopplung oberflächensynthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111)

“Post-Synthetic Decoupling of On-Surface Synthesized Covalent Nanostructures from Ag(111)”

(*Angewandte Chemie Int. Ed.* 2016, 55, 7650–7654)

Atena Rastgoo-Lahrood^{1,2,7}, Jonas Björk³, Matthias Lischka^{1,2,7}, Johanna Eichhorn^{1,2,7},
Stephan Kloft^{2,4,7}, Massimo Fritton^{1,2,7}, Thomas Strunskus⁵, Debabrata Samanta⁶,
 Michael Schmittel⁶, Wolfgang M. Heckl^{1,2,7}, und Markus Lackinger^{1,2,7*}

¹Physik-Department, Technische Universität München, James-Franck-Str.1, 85748 Garching

²Nanosystems Initiative München und Center for NanoScience (CeNS), Schellingstr.4, 80799 München

³Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM Linköping University, 58183 Linköping, Schweden

⁴Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität,
 Theresienstr.41, 80333 München

⁵Techn. Fakultät, Lehrst. für Materialverbünde, Christian-Albrechts-Universität, Kaiserstr.2, 24143 Kiel

⁶Organische Chemie I, Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Straße 2,-57068 Siegen

⁷Deutsches Museum, Museumsinsel 1, 80538 München

Finanziell unterstützt durch die DFG (LA1842/4-1) und die Nanosystems-Initiative München

Der geleistete Eigenanteil an dieser Veröffentlichung umfasst das Setup für die STM-Experimente, den Umbau des UHV-Rezipienten für die Iodierung der Proben, Optimierungen zur Vermeidung möglicher Kontaminationen der UHV-Anlage, Teile der Probenpräparation und die Beteiligung an den rastertunnelmikroskopischen Messungen.

4.2.1 Kurzdarstellung

Die Oberflächensynthese organischer Nanoschichten anhand von reaktiven Metalloberflächen liefert stark adsorbierte, kovalent vernetzte 2D-Nanostrukturen. Deren intrinsische Eigenschaften werden jedoch aufgrund der starken Bindung zur Oberfläche verdeckt. Daher ist die Reduzierung der elektronischen Kopplung zwischen organischen Netzwerken und dem zur Synthese benötigten metallischen Substrat ein erster, wichtiger Schritt zur Charakterisierung dieser zweidimensionalen Nanostrukturen. Wir zeigen, dass die post-synthetische Iod-Exposition zur Interkalation einer Iod-Monolage zwischen kovalenten Polyphenylen-Netzwerken und Ag(111)-Oberflächen führt und somit eine Entkopplung begünstigt. Die experimentell beobachteten Veränderungen zwischen oberflächengebundenen und abgelösten Nanolagen werden anhand von DFT-Simulationen nachvollzogen. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Iod-Interkalation zu einem Material führt, dessen geometrische und elektronische Eigenschaften vergleichbar mit denen freistehender Netzwerke sind.

4.2.2 Einführung

Die Synthese ausgedehnter, zweidimensionaler Nanostrukturen auf Festkörperoberflächen durch die kovalente Kopplung von Monomeren ist ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet.^[84-88] Diverse Kupplungs-Strategien wurden bereits erfolgreich für die Oberflächensynthese

einzigartiger, kovalenter organischer Nanostrukturen angewandt, die für andere synthetische Methoden nicht zugänglich sind.^[169,170] Im Hinblick auf potentielle Anwendungen bietet die außergewöhnliche mechanische, thermische und chemische Stabilität kovalenter Netzwerke entscheidende Vorteile gegenüber selbstassemblierten supramolekularen Strukturen, die allein auf nicht-kovalenten Bindungen basieren. Darüber hinaus macht die Aussicht auf elektrische Leitfähigkeit diese Materialien besonders vielversprechend für die Molekularelektronik.^[171] Allerdings laufen viele wichtige Kupplungsreaktionen nur auf reaktiven Metalloberflächen ab. Beispielsweise wird Ullmann-Kupplung auf Oberflächen in den meisten Fällen durch eine vom Metall unterstützte Dissoziation der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen initiiert.^[90,172] Zwar konnte dieser Ansatz auch auf Graphen und hexagonalem Bornitrid auf Ni(111) demonstriert werden, jedoch war aufgrund der eingeschränkten Diffusion der dehalogenierten Spezies bisher nur das Wachstum kleinerer Oligomere möglich.^[173] Prinzipiell ist eine thermisch aktivierte Ullmann-Kupplung auch auf Isolator-Oberflächen realisierbar, erfordert aber eine geeignete Verankerung der Monomere, um thermische Desorption zu vermeiden.^[174] Metalloberflächen als Trägermaterialien bieten zahlreiche Vorteile, allerdings schließen viele und insbesondere elektronische Anwendungen elektrisch leitfähige Substrate aus. In Fällen, bei denen eine Kupplungsreaktion nicht auf inerten Oberflächen ablaufen kann, ist ein post-synthetischer Transfer, wie er routinemäßig für CVD-gewachsenes Graphen angewandt wird,^[175] eine denkbare Alternative. Wenngleich die Machbarkeit für den Transfer von „bottom-up“-hergestellten, kovalenten Nanostrukturen erfolgreich (z.B. durch „Template Stripping“) demonstriert wurde,^[176] so bleibt dieser immer noch eine große Herausforderung.

Ullmann-Kupplung unter Iod-Überschuss lieferte, sowohl unter Normalbedingungen als auch im Ultrahochvakuum (UHV), bereits erste Hinweise auf die Ablösung kovalenter Nanostrukturen von der reaktiven Metalloberfläche nach deren Bildung, gefolgt von der Adsorption auf einer geschlossenen Iod-Monolage.^[177,178] Die Affinität von Iod zu Metallen ist offensichtlich hinreichend stark genug, um die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und den organischen Nanostrukturen zu überwinden. Motiviert durch diese Beobachtungen zielt die vorliegende Studie darauf ab, eine gezielte Iod-Exposition metall-adsorbierter, kovalenter Nanostrukturen als neuartigen und einfachen Ansatz für eine post-synthetische Entkopplung zu erforschen. In früheren Studien wurde bereits gezeigt, dass die nachträgliche Abscheidung von Wismut die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche reduziert.^[179] Während Wismut jedoch zunächst nur auf unbedeckten Bereichen der Oberflächen ko-adsorbiert und dann bei höheren Bedeckungen in Multilagen aufwächst, ist das Ziel der vorliegenden Studie das Ablösen ausgedehnter kovalenter Netzwerke durch die Interkalation einer nicht-metallischen Monolage.

4.2.3 Experimentelle Grundlagen

Alle Präparationsschritte wurden im UHV durchgeführt. Die Proben wurden jeweils vor und nach der Iod-Exposition mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy; STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure; NEXAFS) charakterisiert. Veränderungen in der geometrischen und elektronischen Struktur wurden mittels begleitender Dichtefunktionaltheorie-Simulationen (DFT) untersucht (*vgl. Anhang D* für experimentelle und theoretische Details)

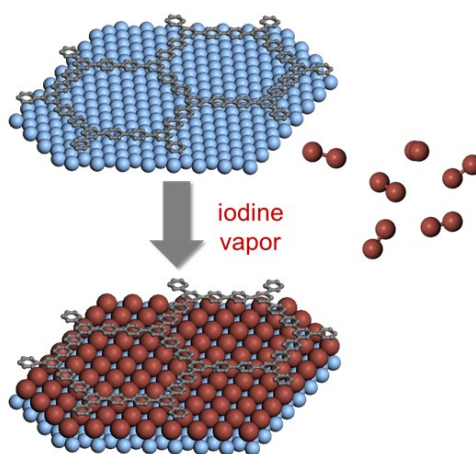


Abb. 4-9: Grundlegendes Prinzip der post-synthetischen Entkopplung kovalenter Netzwerke von Metalloberflächen durch gezielte Iod-Exposition.

Als Modellsystem wurde ein zweidimensionales, poröses und kovalent gebundenes Polyphenylen-Netzwerk ausgewählt, welches aus der Vorläuferverbindung 1,3-Bis(*p*-bromphenyl)-5-(*p*-iodphenyl)benzol (BIB, *vgl. Einschub in Abb. 4-11, Bild c*) auf Ag(111) synthetisiert wird.^[80] Die kovalenten Netzwerke wurden zunächst durch Deposition von BIB auf Ag(111) bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen bei ca. 270°C hergestellt. Im Anschluss daran wurden die Proben I₂-Dampf ausgesetzt (5×10^{-7} mbar, ca. 5 Minuten). XPS-Messungen wurden vor und nach der Iodierung durchgeführt, die Ergebnisse sind in **Abb. 4-10** dargestellt. Das C 1s Spektrum weist auf eine konstante Menge an Kohlenstoff hin, was die Präsenz der Moleküle des kovalenten Netzwerks auch nach der Iod-Exposition bestätigt. Das I 3d Spektrum hingegen zeigt einen signifikanten Anstieg von oberflächengebundenem Iod. Zudem bestätigt die Übereinstimmung der gemessenen I 3d_{5/2} Bindungsenergie von 619,0 eV mit den Referenzen für chemisorbiertes, atomares Iod die dissoziative Adsorption von I₂.^[180] Auf reinem Ag(111) ist die C 1s Linie (aufgrund einer leichten Ausprägung bei höheren Bindungsenergien) leicht asymmetrisch. Diese spektroskopische Signatur beruht auf direkten Wechselwirkungen des molekularen Netzwerks mit dem freien Elektronengas des Metalls. Nach der Iod-Exposition verschwindet diese Signatur und die Linie wird symmetrisch, was sowohl für eine Ablösung als auch für eine Entkopplung infolge der Iodierung spricht.

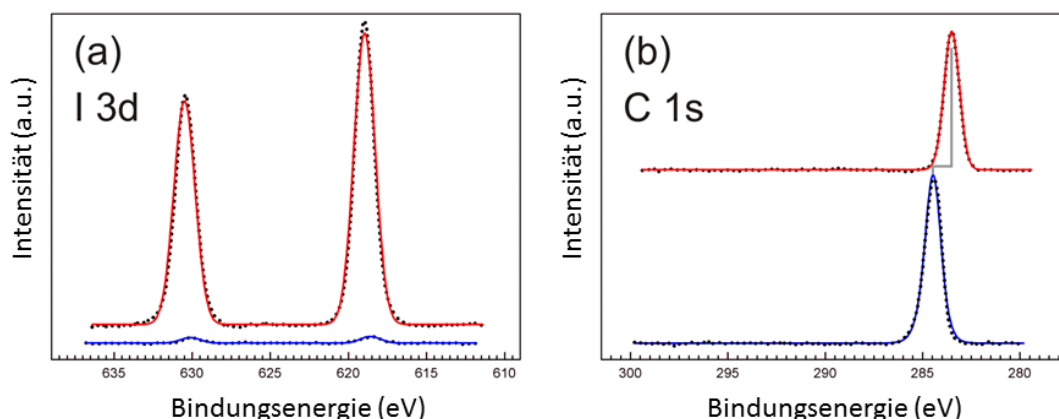


Abb. 4-10: (a) I 3d und (b) C 1s XP-Spektren, gemessen vor (untere Spektren, blaue Linien) und nach (obere Spektren, rote Linien) der Iod-Exposition (für die Darstellung versetzt). Das I 3d-Spektrum besteht aus einem 3/2- und 5/2 Spin-Bahn-Dublett. Die geringe Menge von bereits adsorbiertem Iod stammt aus der Deiodierung von BIB, die der Bildung des kovalenten Netzwerks vorangeht. Nach der Iodierung zeigt C 1s eine Verschiebung von ca. 0,92 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien, zusätzlich ändert sich die Linienform von leicht asymmetrisch zu symmetrisch.

4.2.4 STM-Messungen

Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen (durchgeführt mit dem LT-UHV-SPM, **siehe Anhang D** für experimentelle Details) lieferten eine erste strukturelle Charakterisierung. Das Übersichtsbild in **Abb. 4-11 (a)** zeigt kovalente Netzwerke, welche über Stufenkanten hinaus wachsen und höher (heller) als die entsprechenden Terrassen erscheinen. Die Vergrößerung (**Abb. 4-11, b**) offenbart eine zusätzliche hexagonale Struktur mit einem Gitterparameter von $(0,50 \pm 0,03)$ nm, der mit dem der bekannten $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° Iod-Überstruktur auf Ag(111) übereinstimmt.^[180] Im Einklang mit XPS wird diese Struktur als dicht gepackte Iod-Monolage identifiziert. Darüber hinaus wurde gelegentlich noch eine weitere Iod-Überstruktur beobachtet (**siehe Abb. D-2 im Anhang D**). Die STM-Aufnahmen bestätigen zweifelsfrei die Adsorption von Iod, können allerdings die zentrale Fragestellung nicht gänzlich beantworten: Ko-adsorbiert Iod lediglich an den freien Stellen der Oberfläche, oder löst es die Polyphenylen-Netzwerke ab und bildet eine geschlossene Monolage darunter? Diese entscheidende Frage wurde durch die laterale Verschiebung (STM-Manipulation) einer kovalenten Domäne beantwortet, bei der eine geschlossene Iod-Monolage unterhalb der Domäne freigelegt wurde. Die zugehörigen STM-Aufnahmen sind in **Abb. 4-11 (c+d)** dargestellt. Ein durch Oberflächendiffusion von Iod bedingtes, schnelles Auffüllen der freien Fläche, die entsteht wenn das kovalente Netzwerk von der Metalloberfläche geschoben werden würde, kann ausgeschlossen werden: selbst monoatomare Iod-Fehlstellen blieben bei einer Abbildungstemperatur von ca. 80 K länger als fünf Minuten ortstabil.

Darüber hinaus wurde gelegentlich eine deutliche Variation der Höhe und des Kontrasts der kovalenten Netzwerke beobachtet, ein Beispiel ist in **Abb. 4-11 (b)** markiert. Zusammenhängende Teile des Netzwerkes erscheinen dabei tiefer, was auf eine direkte Adsorption auf der Metalloberfläche hinweist. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Großteil des Polyphenylen-Netzwerks tatsächlich von der Ag(111) Oberfläche abgelöst ist. Zusätzlich erscheinen Teile des Netzwerkes auf

der Iod-Monolage nicht nur höher, sondern weisen auch einen internen Kontrast auf, der so noch nie für direkt auf Metallen adsorbierte Netzwerke beobachtet wurde. Dieser Kontrast ähnelt dem HOMO freistehender Netzwerke und liefert damit einen weiteren experimentellen Beleg für eine signifikante Schwächung der Kopplung zur Oberfläche.^[181]

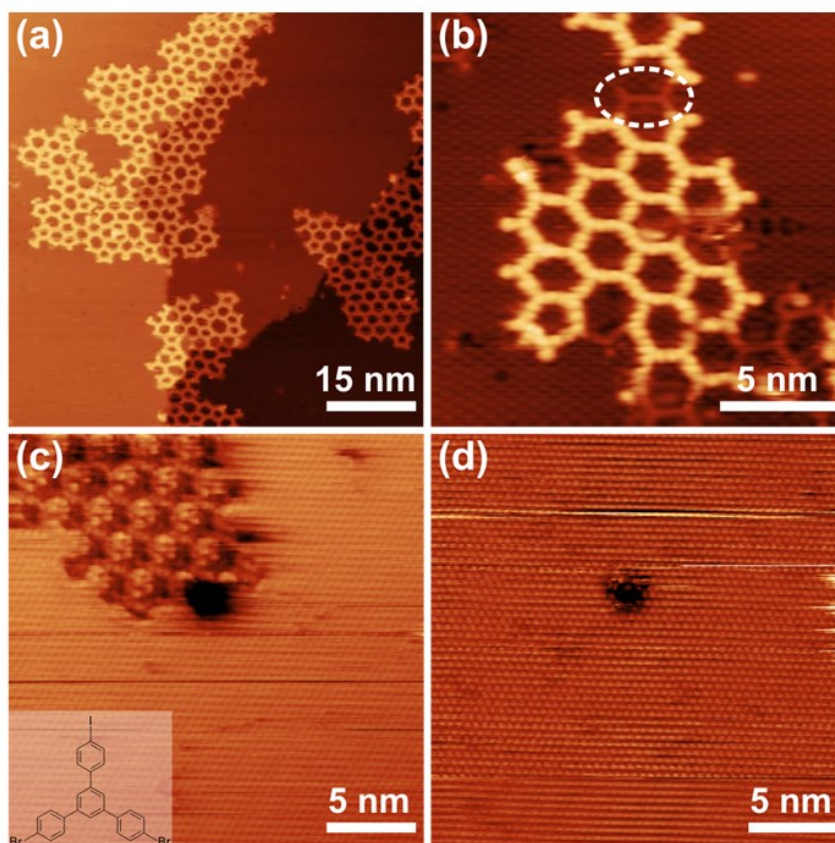


Abb. 4-11: STM-Aufnahmen nach der Iod-Exposition. (a) Übersicht ($U_T = -516$ mV, $I_T = 20$ pA, gemessen mit dem LT-UHV-SPM bei 80 K) und (b) Vergrößerung ($U_T = +800$ mV, $I_T = 20$ pA). Das weiß gestrichelte Oval markiert eine gelegentlich auftretende Kontrastvariation innerhalb des Netzwerkes. Die laterale Verschiebung des kovalenten Netzwerkes mittels STM-Manipulation zeigt eine dicht gepackte Iod-Monolage darunter. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen desselben Probenbereiches wurden vor (Bild c, $U_T = +500$ mV, $I_T = 30$ pA) und nach (Bild d, $U_T = -500$ mV, $I_T = 30$ pA) der lateralen Verschiebung gemacht. Der dunkle Bereich ist eine Iod-Fehlstelleninsel und dient als Markierung der Probenstelle (Einschub in Bild c: chemische Struktur von BIB).

4.2.5 NEXAFS-Charakterisierung

Eine weitere strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels NEXAFS.^[182] Gleichmaßen wurden die Proben vor und nach der Iod-Exposition untersucht. Die normierten C 1s NEXAFS Spektren sind in **Abb. 4-12** zusammengefasst. Die augenscheinlichsten Veränderungen nach der Iodierung sind erhöhte Intensitäten bei größeren Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung (z.B. 90°) und verringerte Intensitäten bei kleineren Einfallswinkeln (z.B. 30°). Dies lässt bereits auf eine veränderte Adsorptionsgeometrie mit vergrößerten Neigungswinkeln der Phenyl-Gruppen relativ

zur Oberflächenebene schließen. Eine genauere Analyse der Winkelabhängigkeit der Intensitäten ergibt Neigungswinkel der Phenyl-Gruppen von $15^\circ \pm 5^\circ$ vor, bzw. $35^\circ \pm 5^\circ$ nach der Iodierung (**vgl. Abb. D-3 im Anhang D**). Diese ausgeprägte Veränderung kann konsistent mit der Interkalation einer Iod-Monolage erklärt werden: Entsprechend der DFT-Simulation würde ein freistehendes Netzwerk aufgrund der sterischen Hinderung der *ortho*-Wasserstoffe relativ große Neigungswinkel der Phenyl-Gruppen von ca. 23° aufweisen (**vgl. Abb. D-4, Anhang D**). Durch Adsorption auf einer Metalloberfläche wird diese sterische Hinderung teilweise überwunden, was zu kleineren Neigungswinkeln führt. Interessanterweise sind die Wechselwirkungen mit Ag(111) offensichtlich nicht ausreichend stark, um eine völlig planare Adsorption zu erzwingen. Nach der Interkalation einer Iod-Monolage werden die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche deutlich schwächer als auf der reinen Metalloberfläche. Dadurch wird eine strukturelle Relaxation hin zu freistehenden Netzwerken ermöglicht, d.h. mit größeren Neigungswinkeln der Phenyl-Gruppen.

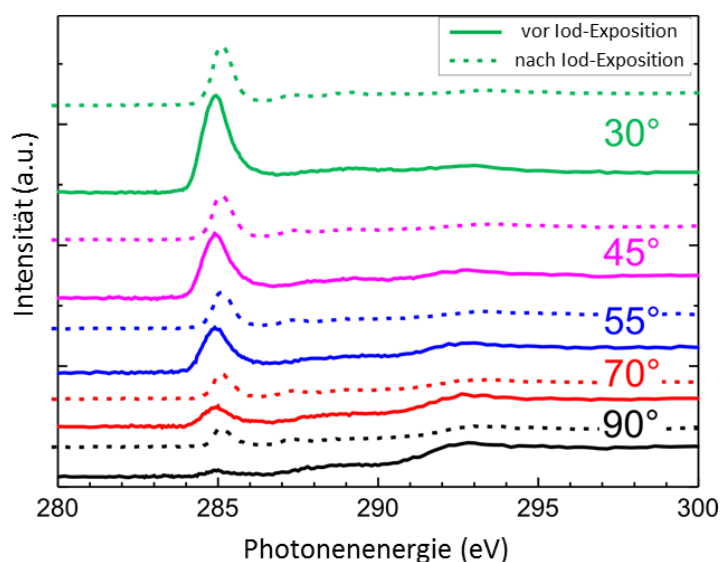


Abb. 4-12: NEXAFS Spektren, gemessen für verschiedene Einfallswinkel vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) der Iod-Exposition (für die Darstellung versetzt). Anmerkung: der Einfallswinkel ist relativ zur Oberflächenebene definiert, d.h. 90° entspricht normalem Einfall. Die ausgeprägte Resonanz bei einer Photonenenergie von ca. 285 eV resultiert aus einem $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ Übergang.

4.2.6 Numerische Simulationen

Die Hypothese, dass größere Neigungswinkel ein Indiz für die Adsorption der Polyphenylen-Netzwerke auf einer geschlossenen Iod-Monolage sind, wird anhand komplementärer DFT-Simulationen untermauert. Als geeignetes, vernünftig dimensioniertes Modellsystem wurde *p*-Terphenyl gewählt, da dessen Phenyl-Phenyl σ -Bindungen die wesentlichen Strukturmerkmale des tatsächlichen Polyphenylen-Netzwerks gut wiedergeben. In **Abb. 4-13 (a+c)** sind optimierte Strukturen für die energetisch günstigsten Adsorptionspositionen dargestellt (**weitere Ergebnisse im Anhang D.5**). Auf reinem Ag(111) führt die DFT-Optimierung zu einer planaren Adsorption, wohingegen auf iodiertem Ag(111) ein Neigungswinkel (d.h. der halbe Phenyl-Phenyl Diederwinkel) von 19° gefunden wurde. Zusätzlich wurde auf reinem Ag(111) eine Adsorptionsgeometrie

mit einem Neigungswinkel von $9,5^\circ$ gefunden, die zur planaren Adsorption energetisch äquivalent ist. Prinzipiell stimmen DFT und NEXAFS dahingehend überein, dass die Phenyl-Neigungswinkel auf iodiertem Ag(111) größer als auf reinem Ag(111) sind, was als weiterer Beleg für eine Iod-Interkalation angesehen werden kann. Ebenfalls zeigen die DFT-Ergebnisse eine substantielle Reduzierung der Adsorptionsenergie; von $-1,49$ eV auf reinem Ag(111) hin zu $-0,84$ eV auf iodiertem Ag(111). Darüber hinaus liefern die Simulationen einen komplementären Nachweis für eine elektronische Entkopplung der organischen Netzwerke von der Metalloberfläche durch die Iod-Monolage. Die **Abb. 4-13 (b+d)** zeigt die auf die Kohlenstoffatome projizierte, partielle elektronische Zustandsdichte (engl.: projected/partial density of electronic states; PDOS) für *p*-Terphenyl auf reinem und iodiertem Ag(111), jeweils im Vergleich mit der Gasphase. Durch die Adsorption auf reinem Ag(111) ändert sich die PDOS signifikant, wohingegen auf iodiertem Ag(111) die Unterschiede zur Gasphase gering sind und die Grenzorbitale kaum betroffen sind. Ein weiterer experimenteller Beleg für eine signifikante Schwächung der elektronischen Kopplung zwischen dem Polyphenylen-Netzwerk und Ag(111) nach Iod-Exposition resultiert aus NEXAFS. Für einen Einfallswinkel von 45° verringert sich nach der Iod-Interkalation die Halbwertsbreite der $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ Resonanz. Vergleichbare Effekte sind für Monolagen vs. Multilagen gut bekannt^[183,184] und deuten auf eine signifikant schwächere Kopplung zur Oberfläche hin.

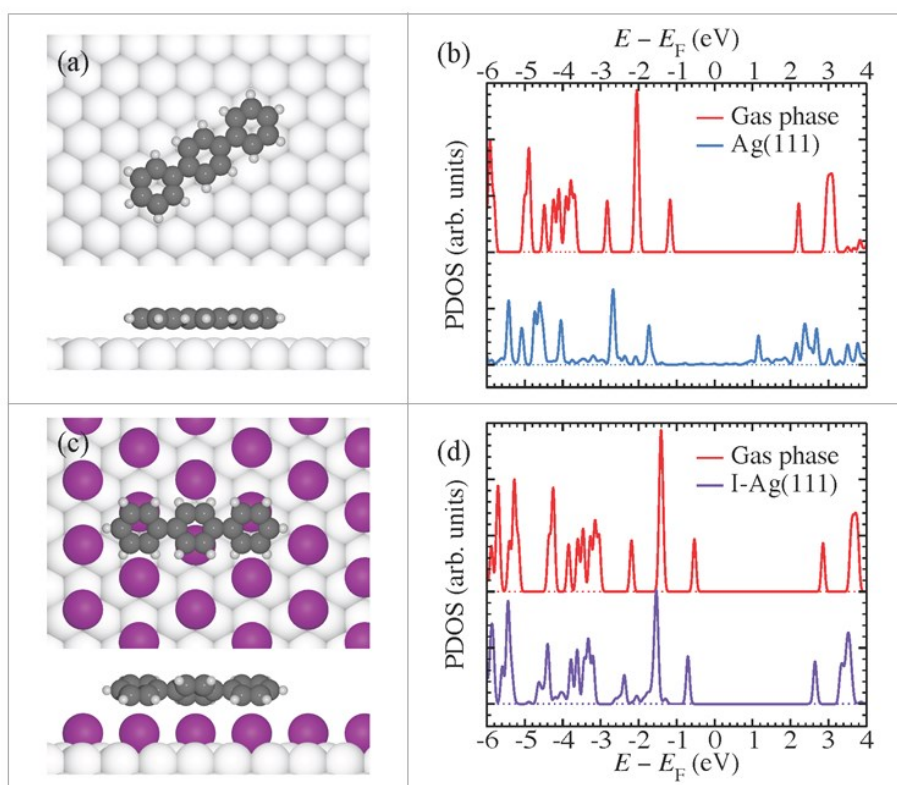


Abb. 4-13: DFT-optimierte Adsorptions-Geometrien und zugehörige PDOS der Kohlenstoffatome für *p*-Terphenyl auf (a)+(b) reinem und (c)+(d) iodiertem Ag(111). Die oberen und unteren Bildbereiche von (a) und (c) zeigen jeweils die Drauf- bzw. Seitenansichten. Die PDOS wurden sowohl für optimierte Adsorptionsstrukturen (untere Spektren in (b) und (d), blaue und violette Linie) bestimmt, als auch für die Gasphase (rote Linien). Die Vakuumniveaus von Gasphase und Oberfläche wurden angeglichen.

4.2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist die Iod-Interkalation eine neuartige, einfache und breit anwendbare Methode zur post-synthetischen Entkopplung oberflächensynthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111). Durch Kombination von STM, XPS, und NEXAFS wurde gezeigt, dass gezielte Iod-Exposition zur Interkalation einer Iod-Monolage zwischen Ag(111) und der darauf adsorbierten, kovalenten Polyphenylen-Netzwerke führt und damit deren Ablösung von der Metalloberfläche begünstigt. NEXAFS und DFT zeigen übereinstimmend eine strukturelle Relaxation mit vergrößerten Phenyl-Neigungswinkeln. Dies weist auf eine (im Vergleich zum reinen Metall) geschwächte Wechselwirkung zwischen Moleküle und Oberfläche hin und ist konsistent mit den (aus DFT-Simulationen ersichtlichen) deutlich geringeren Adsorptionsenergien auf iodierten Oberflächen. Zusätzlich belegen die DFT-Simulationen, dass bereits eine Monolage Iod die elektronische Kopplung zwischen Polyphenylen-Netzwerk und Metalloberfläche signifikant schwächt. Weitere experimentelle Nachweise liefern sowohl die Änderung der Linienform in XPS als auch die Verschmälerung der $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ Resonanz in NEXAFS nach der Iod-Exposition. Ladungstransfer, Hybridisierung und Oberflächen-Polarisation beeinflussen die elektronische Struktur von molekularen Netzwerken, wenn diese auf Metalloberflächen adsorbiert sind.^[185] Diese Effekte können in Simulationen nicht zu voller Gänze berücksichtigt werden. Die Entkopplung durch Iod-Interkalation hingegen ermöglicht es, bedeutungsvollere Vergleiche (z.B. in der elektronischen Struktur) zwischen oberflächengebundenen und freistehenden Netzwerken zu ziehen und liefert damit einen vielsprechenden Ansatz zur Charakterisierung intrinsischer Eigenschaften. Die durch Reduzierung der Adsorptionsstärke begünstigte Ablösung lässt darüber hinaus Vorteile für einen Transfer (z.B. durch Stempeln) kovalenter Nanostrukturen erwarten.

4.3 Piezobasierter Roboter als Demonstrationsobjekt

Wissenschaftskommunikation ist eine etablierte Methode, gesellschaftlich interessierende und technologierelevante Wissenschaftsthemen der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Aufgrund des Potentials, objektiv über die Chancen und Risiken neuer Technologien zu informieren, wird der Wissenschaftskommunikation ein enormer Stellenwert eingeräumt. Durch ansprechende und zugleich anschauliche Exponate kann große Aufmerksamkeit erzeugt, und damit Interesse für den naturwissenschaftlichen Hintergrund geweckt werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Demonstrationsobjekt (*siehe Abb. 4-14*) entwickelt, welches das Grundprinzip der piezobasierten Nanopositionierung anschaulich darstellt. Nanopositionierung und insbesondere mittels Piezotechnik generierte Präzisionsbewegungen (Subnanometerbereich) sind fundamental für die Funktion eines Raster-Sonden-Mikroskops. Das Demonstrationsobjekt, ein piezogetriebener „Stick-Slip-Roboter“, wandelt nanometergroße Einzelschritte anhand hoher Ansteuerfrequenzen in eine makroskopisch sichtbare, quasikontinuierliche Bewegung um. Auf diese Weise werden Nanoeffekte sichtbar gemacht und der Nutzen der Piezotechnik vermittelt.

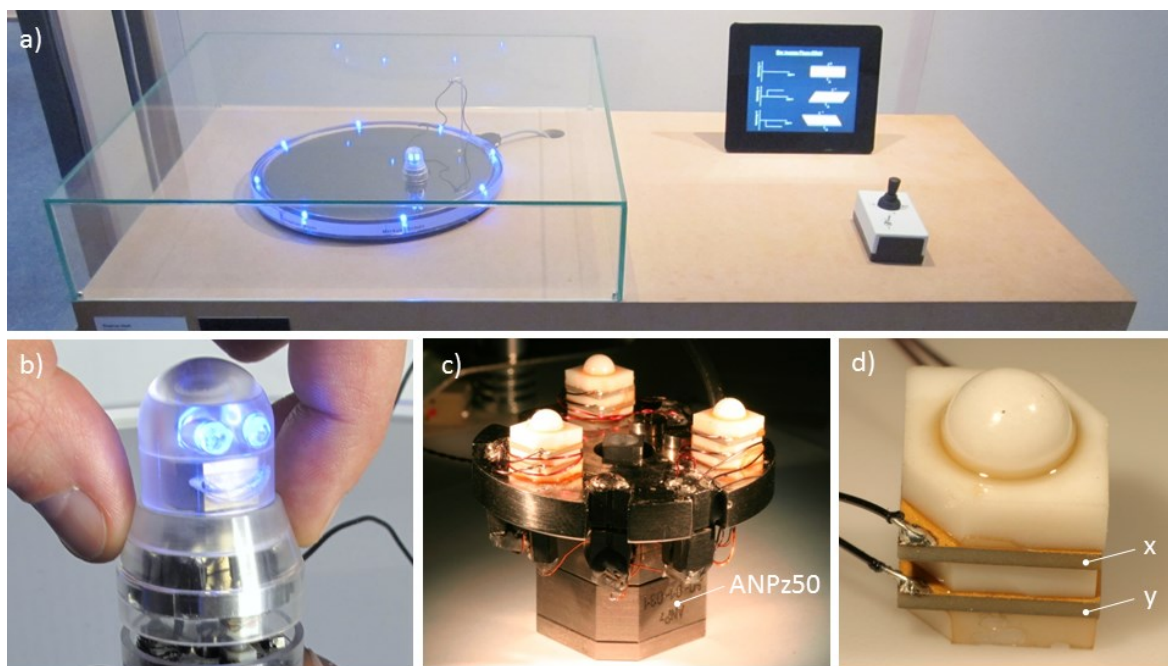


Abb. 4-14: Piezogetriebener Stick-Slip-Roboter. a) Demonstrationsobjekt mit interaktiver Joystick-Steuerung und Informationstafel. b) Aufsetzten des Roboters auf die Plattform (200“ Si-Wafer). c) Teilmontierte, untere Ansicht des Roboters. Der integrierte attocube-Nanopositionierer dient zum Aus- und Einfahren des Kopfes. d) Der laterale Vortrieb wird durch Piezo-Scheraktoren erzeugt.

Der piezobasierte Roboter kann sich in der Ebene bewegen, rotieren und den Kopf ein- bzw. ausfahren. Technisch und funktionell ist er – trotz augenscheinlicher Unterschiede – dem neu entwickelten *LT-UHV-SPM* (*vgl. Kap. 3.3.4*) sehr ähnlich. Beispielsweise wird, analog zur vertikalen Sonden-Positionierung des Mikroskops, die Aus- und Einfahrbewegung des Kopfes mit Hilfe eines integrierten *attocube*-Nanopositionierers (Linear-Positionierer ANPz50) erzeugt. Anstelle der beim *LT-UHV-SPM* verwendeten Röhrenpiezos sind die drei „Beine“ des Roboters aus flachen Piezo-Scheraktoren (*vgl. Kap. 2.1.2.2*, Maße in mm: 5 x 5 x 0,5) aufgebaut. Bei der Entwicklung konnten

so auch wertvolle Erkenntnisse für alternative STM-Konzepte gesammelt werden. Jedes Bein besitzt zwei um 90° zueinander angeordnete Scherplatten und ist mit einer Kugel ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) aus Zirkonoxid versehen. Die synchrone Ansteuerung der Scheraktoren einer Richtung (z.B. x) mittels Sägezahn-Amplitude erzeugt einen Stick-Slip-Effekt zwischen den Kugeln und dem Untergrund (Plattform: 200" Silizium-Wafer) und sorgt so für einen lateralen Vortrieb. Bei einer Ansteuerung mit anteiligen x- und y-Komponenten ist zudem auch eine Rotation um die Längsachse ausführbar. Gesteuert wird der piezogetriebene Stick-Slip-Roboter mit einem Joystick als haptische Schnittstelle. Die komplexe Ansteuerelektronik mit intelligenter Relaischaltung wurde von der LMU-Elektronikwerkstätte entwickelt. Eine Verwendung des Joysticks für die laterale Probenpositionierung bei einem STM ist denkbar.

Die Entwicklung und Anfertigung des Stick-Slip-Roboters erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstätte der LMU. Begünstigt durch Firmenspenden^[20,29] konnte zudem ein weitestgehend kostenneutraler Aufbau realisiert werden. Das Demonstrationsobjekt wurde der breiten Öffentlichkeit bereits mehrfach (am „Nanoday“) im Deutschen Museum präsentiert. Bei einer Ausstellung auf der Internationalen Handwerksmesse und der gleichzeitigen Teilnahme am Wettbewerb „Talente 2011“ konnte mit dem Stick-Slip-Roboter darüber hinaus der 1. Platz belegt werden (*siehe Anhang E*).

5 Schlussbetrachtung

5.1 Zusammenfassung

Raster-Sonden-Mikroskopie (SPM) und insbesondere die auf dem Tunneleffekt basierende Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM) sind exzellente Techniken für das hochaufgelöste Abbilden von Nanostrukturen. Diese Dissertation beschreibt die Entwicklung eines innovativen Raster-Sonden-Mikroskops, welches speziell auf Experimente zur Erforschung molekularer Selbst-Assemblierung abgestimmt ist. Auf Grundlage einer etablierten STM-Architektur und durch die Einbindung eines piezobasierten Nanopositionierers (Linear-Positionierer, Serie ANPz) der Fa. *attocube systems AG* wurde ein driftstabiles Mikroskop mit einer zuverlässigen Sonden-Annäherung realisiert. Die neu gestaltete, automatisierte Sonden-Annäherung basiert auf einem gut abgestimmten Wechselspiel zwischen Nanopositionierer und Rastereinheit (geringe Nettoschrittweiten bei einer vergleichsweise hohen vertikalen Auslenkung der Rastereinheit). Dafür wurden vorab detaillierte interferometrische Analysen an serienmäßigen Nanopositionierern durchgeführt. Diese gaben Aufschluss über die exakte Auslenkungscharakteristik und zeigten, dass die Nettoschrittweite des Nanopositionierers aufgrund einer Rückstellbewegung kleiner ausfällt als die ausgeführte Maximalbewegung. In mehreren Messreihen wurden unterschiedliche Einflussparameter (Ansteuerspannung, Transportgewicht, etc.) variiert und die Auswirkungen auf Nettoschrittweite und Rückstellbewegung quantifiziert. Anhand der interferometrischen Analysen konnte auch gezeigt werden, dass sich ein zusätzliches Gewicht an der Achse des Nanopositionierers nachteilig auf dessen Funktion auswirkt und die Montage der Rastereinheit deshalb standardmäßig auf dem Transporttisch erfolgen muss. Durch Modifikation eines serienmäßigen Nanopositionierers (ANPz50) konnte ein kompaktes SPM-Design (gedrungene Bauform) mit vergleichsweise hoher mechanischer Stabilität erzielt werden. Der geometrisch angepasste und mit verändertem Antriebspiezo ausgestattete Nanopositionierer liefert Nettoschrittweiten von 70 nm (Rückstellbewegung: 60 nm, bei 30 V) und steht damit in guter Abstimmung zur Rastereinheit (axiale Maximalauslenkung: ca. 1,5 μm).

Zunächst wurde ein Raster-Sonden-Mikroskop (Bez.: *LS-SPM*) speziell für Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche (engl.: Liquid-Solid-Interface) entwickelt. Der Gesamtaufbau umfasst eine schwingungsgedämpfte Mikroskop-Plattform mit exzellenter elektromagnetischer und akustischer Abschirmung sowie eine Digitalkamera zur visuellen Überwachung der Annäherung. Durch den integrierten Nanopositionierer wurde eine rapide (Dauer bis zum Tunnelkontakt: $t < 1 \text{ min}$) und zuverlässige automatische Sonden-Annäherung verwirklicht. Aufgrund der kompakt gestalteten Mikroskop-Architektur und der Verwendung von Materialien mit geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten konnte eine hervorragende Driftstabilität erzielt werden. STM-Aufnahmen einer Graphit(0001)-Oberfläche mit atomarer Auflösung bestätigen die hohe Qualität des *LS-SPM*. Ein weiteres, besonderes Merkmal des Mikroskops ist die einfache Handhabung. Aufgrund der magnetischen Anbringung der Proben und Sonden können diese extern präpariert und ohne die Gefahr einer Beschädigung in das Mikroskop eingesetzt werden. Mit Implementierung einer auf Quarz-Stimmgabel-Technik (engl.: Tuning Fork) basierenden NC-AFM-Sonde kann darüber hinaus berührungslose Raster-Kraft-Mikroskopie (engl.: Non-Contact Atomic Force Microscopy; NC-AFM) durchgeführt werden. NC-AFM erlaubt – im Gegensatz zu STM – auch die sensitive Abbildung von elektrisch nicht-leitenden Proben. Hochaufgelöste NC-AFM-Aufnahmen (einer delaminierten DVD

und einer Strontium-Titanat-Probe mit monoatomaren Stufen) demonstrieren die erfolgreiche Integration dieser Technik. Das besondere Design des *LS-SPM* bietet zudem vielfältige Erweiterungsmöglichkeiten. Beispielsweise können Molekül-Lösungen mit einem installierten Injektionssystem während des rastertunnelmikroskopischen Abbildens und – dank der hohen Driftstabilität und geringen Anregungssensibilität des *LS-SPM* – ohne signifikante Störung des Experiments zugeführt werden. Dadurch ist es möglich, auch dynamische Prozesse der Selbst-Assemblierung zu analysieren. Qualität, Zuverlässigkeit und Robustheit konnten durch eine intensive Nutzung des Mikroskops bestätigt werden.

Mit Hilfe des *LS-SPM* konnte erstmals die Einlagerungs-Dynamik molekularer Gäste in Poren supramolekularer, zweidimensionaler Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche erforscht werden. Dazu wurde der flüssigen Phase unter Verwendung des Injektionssystems eine Gastmolekül-Lösung zugeführt – simultan zur rastertunnelmikroskopischen Abbildung der auf Graphit (HOPG) adsorbierten und selbstassemblierten Wirts-Netzwerke – und in Echtzeit abgebildet. In mehreren Experimenten wurde die Einlagerung des gleichen Gastmoleküls (Coronen; COR) in zwei Wirts-Netzwerke (Trimesinsäure; TMA bzw. Benzol-Tribenzoesäure; BTB) mit unterschiedlicher Porosität verglichen. Dabei waren die Poren der Netzwerke einmal ähnlich groß (TMA) und einmal signifikant größer (BTB) als die molekularen Gäste (COR). Aufgrund der vergleichsweise hohen Zeitauflösung der rastertunnelmikroskopischen Experimente konnten eindeutige Unterschiede in der Dynamik der COR-Einlagerung aufgezeigt werden. Die Einlagerung von COR in BTB erfolgte in weniger als 0,5 s, während bei der Einlagerung von COR in TMA ein transientser Zwischenzustand beobachtet werden konnte. Ergänzende Molekular-Mechanik (MM)- und Molekular-Dynamik (MD)- Simulationen bestätigten eine (langzeit-)stabile Einlagerung von bis zu drei Gastmolekülen in die vergleichsweise großen BTB-Poren, ließen jedoch keine energetische Barriere für die Einlagerung von COR in die TMA-Poren erkennen. Zusätzliche STM-Experimente identifizierten allerdings einen Einfluss des verwendeten Lösungsmittels (Nonansäure; 9A bzw. Heptansäure; 7A) und lassen darauf schließen, dass die verzögerte COR-Einlagerung in TMA der Verdrängung des Lösungsmittels aus den vergleichsweise kleinen TMA-Poren geschuldet ist. Die mit dem *LS-SPM* durchgeführten Experimente gewährten neue Einblicke in die dynamischen Prozesse an der Fest-Flüssig-Grenzfläche und tragen somit zu einem besseren Verständnis über die Mechanismen molekularer Selbst-Assemblierung bei.

In einem weiteren Schritt wurde das Konzept der automatischen Sonden-Annäherung mittels integriertem Nanopositionierer auf ein Raster-Sonden-Mikroskop (Bezeichnung: *LT-UHV-SPM*) für Tieftemperatur-Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) übertragen. Parallel zur Entwicklung des *LT-UHV-SPM* erfolgte der Aufbau einer komplexen UHV-Anlage, ausgestattet mit Installationen für die In situ-Probenpräparation (Sputtern, Heizen, Bedampfen, etc.), einem großzügig ausgelegten Magazin für Sonden und Proben sowie einem mechanischen Greifer für die Manipulation im Rezipienten. Die UHV-Anlage ist auf einem schwingungsgedämpften optischen Tisch installiert, um das Mikroskop vor mechanischer Anregung zu schützen. Durch die (zusätzliche) wirbelstromgedämpfte Federaufhängung des *LT-UHV-SPM* wurde eine effiziente, mehrstufige Schwingungsentkopplung realisiert. Das Mikroskop wird durch ein doppelwandiges Strahlungsschild vor Wärmeeintrag geschützt und kann mit Hilfe eines Durchfluss-Kryostaten gekühlt werden. Ein neu entwickelter Mechanismus ermöglicht eine definierte Mikroskop-Arretierung zur Bestückung und

eine gute thermische Kopplung beim Einkühlen. Abhängig von der verwendeten Kryoflüssigkeit lassen sich Proben-Temperaturen von ca. 80 K (flüssiger Stickstoff; LN₂) bzw. ca. 10 K (flüssiges Helium; LHe) erreichen. Aufgrund der sorgfältigen thermischen Isolation bleibt das entkoppelte Mikroskop temperaturstabil. Das *LT-UHV-SPM* ist unempfindlich gegenüber äußeren Störquellen und verfügt über eine herausragende Driftstabilität. Letzteres wurde durch zahlreiche rastertunnelmikroskopische Aufnahmen mit atomarer Auflösung belegt. Aufgrund der hohen Zuverlässigkeit können mit dem *LT-UHV-SPM* auch systematische Messreihen durchgeführt werden.

Anhand des *LT-UHV-SPM* wurde erstmals der Nachweis erbracht, dass eine post-synthetische Entkopplung organischer 2D-Nanostrukturen vom reaktiven Metallsubstrat möglich ist. Bei diesen Experimenten wurden (im UHV) halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe (BIB) auf Ag(111) abgeschieden und das oberflächenstabilisierte zweidimensionale Netzwerk (aus dehalogeniertem BIB) via Ullmann-Kupplung synthetisiert. In einem weiteren Schritt wurden die so hergestellten, kovalent gebundenen Polyphenylen-Netzwerke gezielt einem Iod-Dampf ausgesetzt. Die Proben wurden (mittels *LT-UHV-SPM* bei 80 K) vor und nach der Iod-Exposition rastertunnelmikroskopisch abgebildet. Begleitend zu den STM-Experimenten erfolgte eine Charakterisierung durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (englisch: X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure; NEXAFS). Die Veränderungen in der geometrischen und elektronischen Struktur wurden anhand von Dichtefunktionaltheorie-Simulationen (DFT) analysiert. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen zeigen, dass die gezielte Iod-Exposition zur Interkalation einer Iod-Monolage zwischen Ag(111) und den Polyphenylen-Netzwerken führt und damit deren Ablösung von der reaktiven Metalloberfläche begünstigt. Diese Ablösung konnte durch XPS, NEXAFS und DFT-Simulationen bestätigt werden. Letztere zeigen, dass bereits eine Iod-Monolage die elektronische Kopplung zwischen dem Polyphenylen-Netzwerk und der reaktiven Metalloberfläche signifikant schwächt. Der anhand des *LT-UHV-SPM* erbrachte Nachweis der post-synthetischen Entkopplung durch gezielte Iod-Exposition verspricht aussichtsreiche Chancen auf den Transfer synthetisch hergestellter 2D-Nanostrukturen.

Zusammenfassend konnte durch die gelungene Einbindung eines *attocube* Nanopositionierers in eine etablierte STM-Architektur das Konzept eines driftstabilen Raster-Sonden-Mikroskops mit zuverlässiger, automatisierter Sonden-Annäherung erfolgreich verwirklicht werden. Dabei wurden zwei, für unterschiedliche Anwendungen vorgesehene SPM entwickelt. Beide Mikroskope (*LS-SPM* und *LT-UHV-SPM*) liefern zuverlässig rastertunnelmikroskopische Aufnahmen in beeindruckender Qualität und leisten einen erheblichen Beitrag zur Erforschung molekularer Selbst-Assemblierung. (Eine detaillierte Liste über den Einsatz dieser Mikroskope in der Grundlagenforschung und die damit erzielten Publikationen befindet sich im **Anhang F.**)

5.2 Perspektiven

Mit Hilfe des Raster-Sonden-Mikroskops *LS-SPM* wurden bereits vielfältige STM-Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche durchgeführt, welche zu einem grundlegenden Verständnis der Mechanismen molekularer Selbst-Assemblierung beitragen. Zur weiteren Erforschung von Kinetik und Thermodynamik sind insbesondere rastertunnelmikroskopische Experimente bei erhöhten Proben Temperaturen von großem Interesse. Denkbar in diesem Zusammenhang ist beispielsweise die Installation einer temperaturgeregelten Probenheizung, die sich leicht in die erweiterbare Probenplattform des *LS-SPM* implementieren ließe. Auf diese Weise könnten auch systematische Messreihen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur durchgeführt, und zudem strukturelle Übergänge mittels Echtzeit-Abbildung analysiert werden.

Der Entwicklungsprozess des *LS-SPM* und die detaillierte Analyse der Nanopositionierer lieferten essentielle Gestaltungskriterien für ein driftstabiles Raster-Sonden-Mikroskop mit zuverlässiger Sonden-Annäherung. Auf Basis der gesammelten Erfahrungen und Erkenntnissen wurde im Rahmen einer anderen wissenschaftlichen Arbeit bereits ein weiteres Raster-Sonden-Mikroskop entwickelt.^[186] Bei diesem Aufbau wird das gesamte Mikroskop in ein dielektrisches Lösungsmittel (Nonansäure) getaucht, um den thermischen Ausgleich zwischen den Bauteilen zu optimieren und dadurch thermische Drift zu minimieren. Die Ergebnisse dieser Arbeit können wiederum in die Weiterentwicklung der Instrumente einfließen. Angestrebt wird ein außergewöhnlich driftstabiles Raster-Tunnel-Mikroskop, welches Tunnel-Spektroskopie (STS) bei Raumtemperatur gestattet.

Die aus intensiver Nutzung des *LT-UHV-SPM* resultierenden Erkenntnisse wurden permanent zu dessen Optimierung und Weiterentwicklung verwendet. Mit einer geänderten Sondenaufnahme und durch die zusätzliche (magnetische) Fixierung des Probenträgers konnten bereits signifikante Verbesserungen erzielt werden (siehe weiterentwickelte Variante *LT-UHV-STM*, **Kap. 3.3.7**). Eine Neugestaltung der Probenaufnahme mit verbessertem Wärmeausgleich und erhöhter mechanische Stabilität ist ebenfalls in Umsetzung (**siehe Anhang B.1**). Durch Verwendung eines standardisierten Probenträgers wird dabei eine höhere Kompatibilität zu anderen UHV-Systemen erzielt. Dies erleichtert den Transfer bereits präparierter Proben zwischen verschiedenen UHV-Anlagen bzw. Analysetechniken (STM, XPS, etc.), sowohl arbeitsgruppenintern als auch bei extern (z.B. am Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführten Experimenten.

Weiteres Optimierungspotential liegt in der Verwendung eines alternativen Kryostaten zur Kühlung des *LT-UHV-SPM*. Der installierte Durchfluss-Kryostat eignet sich aufgrund der geringen Vibrationen hervorragend für STM-Experimente. Allerdings ist der Betrieb im offenen Kreislauf (d.h. ohne Rückführung des verdampften Kühlmittels) auf Dauer sehr kostenintensiv. Dies gilt insbesondere für Tieftemperatur-Experimente, bei denen Helium als Kryoflüssigkeit (erreichbare Proben-Temperatur: $T_{\text{Probe}} \approx 10 \text{ K}$) dient, weshalb bislang hauptsächlich Stickstoff ($T_{\text{Probe}} \approx 80 \text{ K}$) verwendet wurde. Geschlossene Kryostat-Systeme (engl.: Closed-Cycle Cryostat; CCC) sind in der Regel mit höheren mechanischen Schwingungen behaftet. Inzwischen existieren jedoch auch CCC, (z.B. das „Cold Helium Circulation System“, *Cryomech*)^[187], deren Vibration hinreichend gering für die Durchführung rastertunnelmikroskopischer Messungen sind. Eine zusätzliche, mechanische Entkopplung zwischen einem CCC (Modell: CS202PF-X20B, *Advanced Research Systems*)^[110] und einem STM (Modell: PanScan, *RHK*)^[188] wurde bereits von Hackley^[189] demonstriert. Infolge einer signifikanten Reduzierung der (durch den Kryostaten verursachten) Schwingungsamplituden am

Mikroskop konnten mittels dieser Anordnung STM-Aufnahmen bei Temperaturen von ca. 16 K erfolgreich durchgeführt werden. Die Nachrüstung eines CCC würde die Betriebskosten deutlich senken und somit auch den permanenten Einsatz von Helium als Kryoflüssigkeit ermöglichen. Dadurch ließen sich mit dem *LT-UHV-SPM* eine Reihe weiterer, interessanter Tieftemperatur-Experimente und, aufgrund der mit den geringeren Temperaturen einhergehenden gesteigerten Driftstabilität, auch STS durchführen. STS-Experimente an „freistehenden“ zweidimensionalen Netzwerken sind von besonders großem Interesse. Anhand des Vergleichs der elektronischen Struktur entkoppelter Nanostrukturen (z.B. abgelöst durch Iodierung) mit der oberflächengebundenen Nanostrukturen können so deren intrinsischen Eigenschaften analysiert werden.

Anhang

A Ergänzende Informationen zu „Ultrahochvakuum-Technik“

A.1 Einteilung der Vakuumbereiche

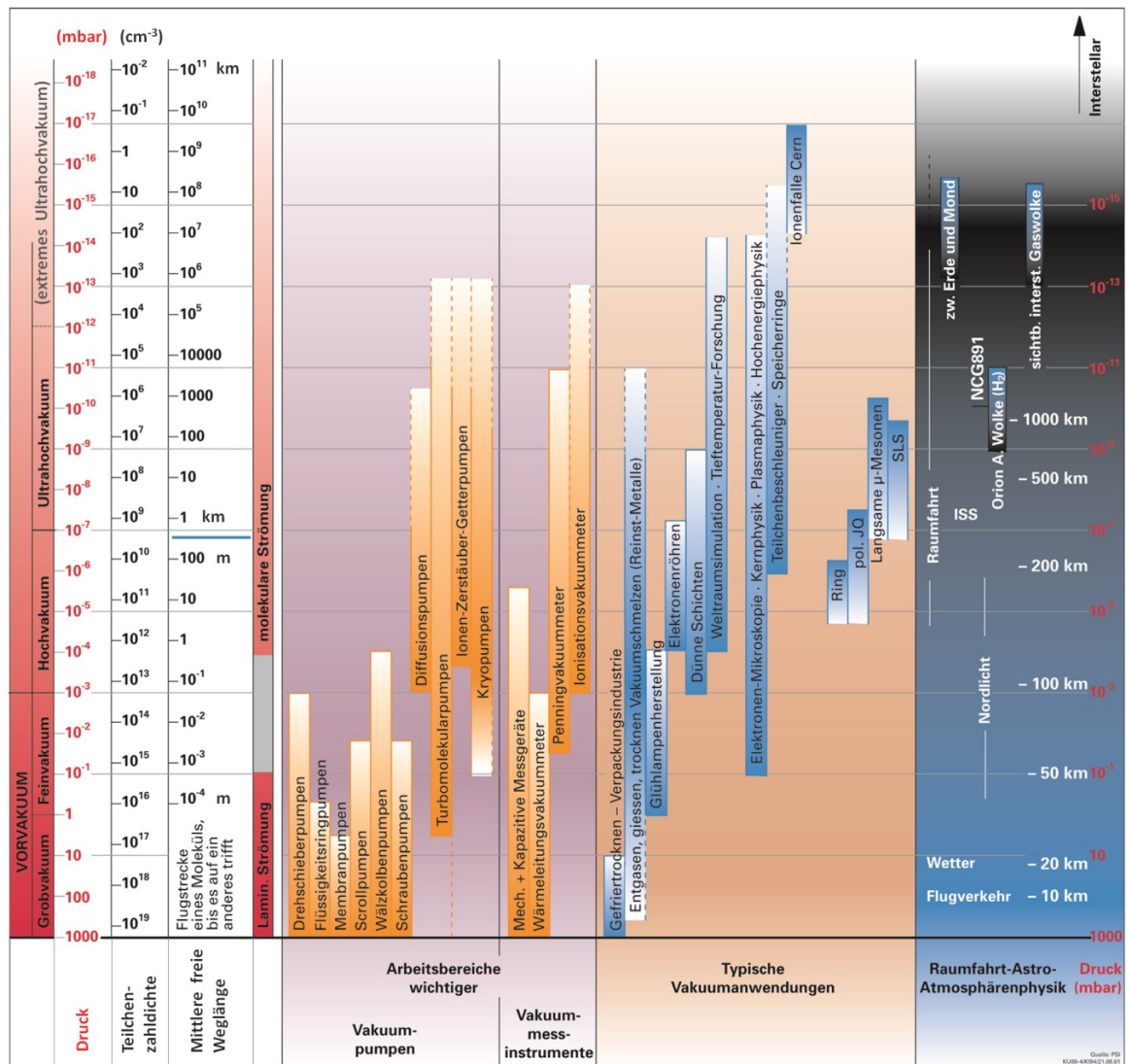


Abb. A-1: Einteilung der Vakuumbereiche. Mit sinkendem Druck und abnehmender Teilchenzahl-dichte steigen die Güte eines technischen Vakuums und die mittlere freie Weglänge der Teilchen. Rechter Bildbereich: Druck in Abhängigkeit der Entfernung von der Erdoberfläche.^[103]

A.2 Konstruktionswerkstoffe für die Anwendung im Ultrahochvakuum (UHV)

Werkstoff (Werte bei 20°C)	Kurzbezeichnung	Werkstoff-Nr.	Spez. Gewicht	Ausdehnungs- Koeffizient	Wärmeleitfähigkeit	spez. Widerstand	Schmelztemperatur
			[g/cm ³]	$\times 10^{-6} [K^{-1}]$	[W/(mK)]	$\times 10^{-6} [\Omega cm]$	[°C]
Metalle							
<i>Tantal</i>	Ta (99,95%)		16,65	6,5	55	13,5	2996
<i>Molybdän</i>	Mo (99,95%)		10,22	4,6	142	5,7	2620
<i>Edelstahl</i>	V2A	1.4301	7,93	16	15	72,0	1450
<i>Invar</i>	Invar 36	1.3912	8,1	1,5	10	80,0	1430
<i>OFHC-Kupfer</i>	Cu-OFE	CW009A	8,94	17	400	1,7	1083
<i>Titan</i>	Ti (Grade 4)	3.5065	4,5	9,4	17	54,0	1700
<i>Beryllium-Bronze</i>	CuBE2	2.1247	8,25	16,7	110	5,7	860
<i>Fortal (AlZn5,5MgCu)</i>	Al 7075	3.4365	2,8	23,3	130	5,2	450
Kunststoffe							
<i>Polyetheretherketon</i>	PEEK	1701	1,32	47	0,25	-	340
<i>Teflon</i>	PTFE	1601	2,16	130	0,24	-	327
Keramiken							
<i>Shapal</i>			2,9	4,4	90	-	
<i>Macor</i>			2,52	9,3	1,46	-	

Tabelle A-1: Werkstoffdaten UHV-kompatibler Konstruktionsmaterialien.
(Die Daten sind zusammengetragen aus unterschiedlichsten Quellen).

B Ergänzende Informationen zur SPM-Entwicklung und Steuerelektronik

B.1 STM-Entwicklungsstufen

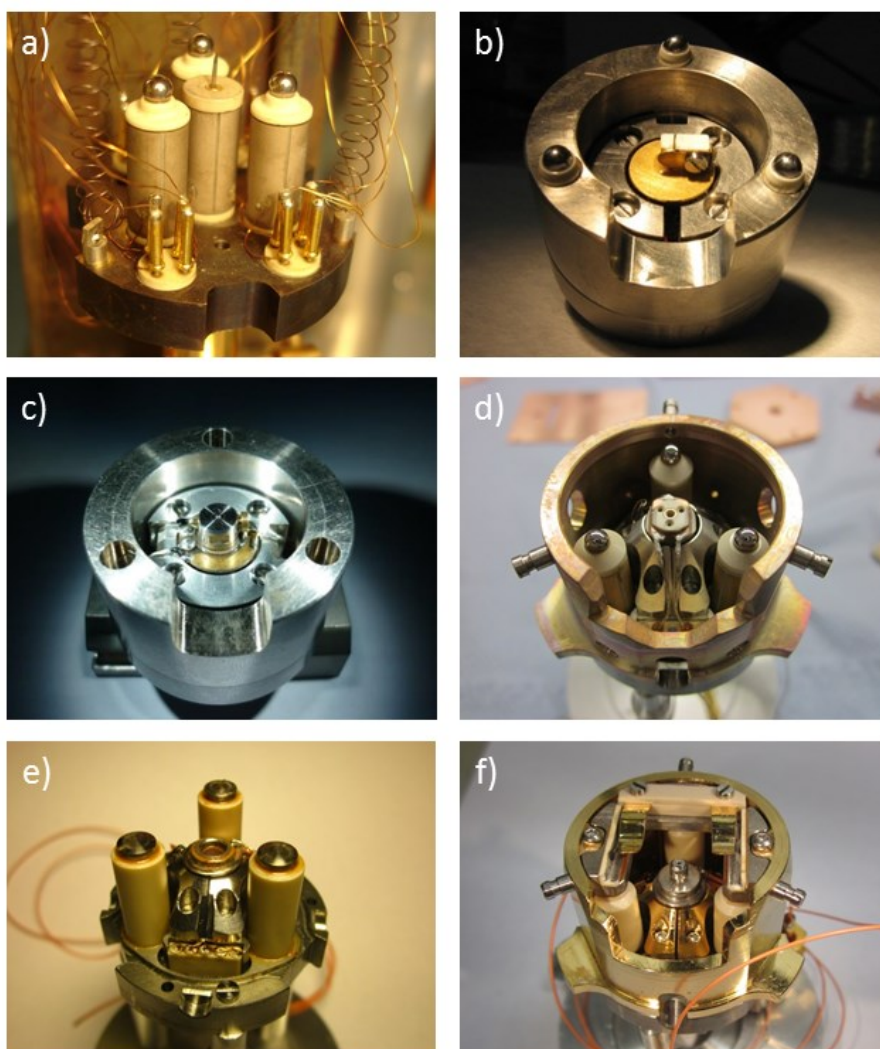


Abb. B-1: STM-Entwicklungsstufen in chronologischer Abfolge. a) Ursprüngliche LT-UHV-STM-Variante mit Besocke-Architektur (Darst. ohne Probenträger). b) Vorentwicklung des Raster-Sonden-Mikroskops für STM-Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche (LS-SPM) mit einfacher Klemmung der STM-Spitze mittels Federblech. c) LS-SPM mit fester Klemmung der STM-Spitze in einem magnetisch fixierbaren Halter (Teilmontage, untere Ansicht des Messkopfes). d) LT-UHV-SPM mit Klemmung der Spitze mittels Steckkontakt (Federhülse). e) Weiterentwickelte LT-UHV-STM-Variante mit magnetischer Sonden- und Probenaufnahme (Darstellung ohne STM-Sonde, Probe und umgebenden Kupferzylinder). f) Neueste Entwicklungsstufe des LT-UHV-STM mit verbessertem Wärmefluss und standardisiertem Probenträger (ohne Darstellung) mit fester Klemmung.

B.2 Steuerungselektronik für das UHV-System und das *LT-UHV-SPM*



Abb. B-2: Übersicht der Steuerungselektroniken für das *LT-UHV-SPM*-System.

C Ergänzende Informationen zur Publikation „Einlagerungs-Dynamik von molekularen Gästen in zweidimensionale supramolekulare Wirts-Netzwerke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche“

C.1 Zusätzliche STM-Daten

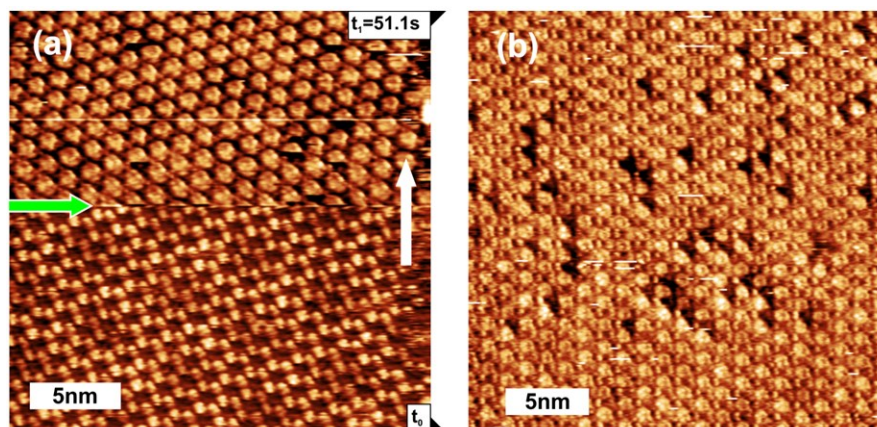


Abb. C-1: a) STM-Topographie der COR-Einlagerung in die TMA-Wirts-Netzwerke in 7A ($U_T = +0,55$ V, $I_T = 65$ pA, $T = 298$ K). Der weiße Pfeil kennzeichnet die langsame Scan-Richtung, der horizontale (grüne) Pfeil markiert den Zeitpunkt der Injektion gesättigter COR-Lösung, ebenfalls erkennbar an einer leichten Störung der Abbildung. Der Kontrast in den Poren ändert sich innerhalb weniger Zeilen, d.h. innerhalb 0,5 s und es ist kein transientser Zwischenzustand der Adsorption zu beobachten. b) STM-Topographie ($U_T = +0,69$ V, $I_T = 65$ pA) des Wirts-Gast-Netzwerks, abgebildet ca. 400 s nach der ersten Aufnahme (a).

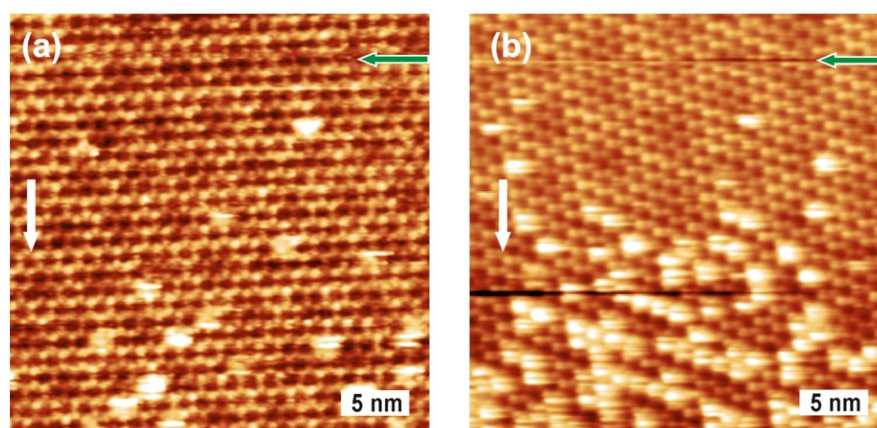


Abb. C-2: STM-Topographien zur Demonstration der konzentrationsabhängigen Einlagerungsrate von COR in das TMA-Wirts-Netzwerk in 9A. Der horizontale, grüne Pfeil markiert den Zeitpunkt der Injektion verdünnter COR-Lösungen zu dem bereits selbstassemblierten Wirts-Netzwerk. Die COR-Gastmolekül-Konzentration ist in (b) doppelt so hoch wie in (a), was zu einer signifikant höheren Einlagerungsrate führt. Die STM-Topographien wurden mit folgenden Parametern aufgenommen: (a) $U_T = +0,81$ V, $I_T = 84$ pA und (b) $U_T = +0,65$ V, $I_T = 50$ pA.

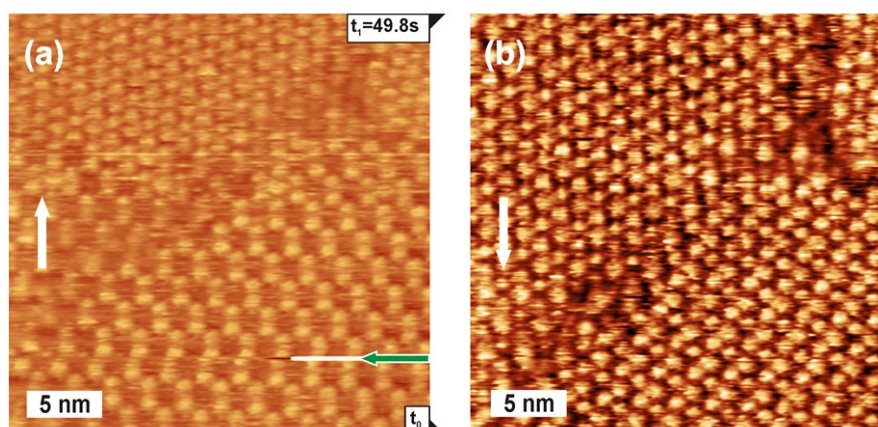


Abb. C-3: STM-Topographien der COR-Einlagerung aus verdünnter 9A-Lösung (0,04 mmol/L, d.h. ca. 4 % gesättigt) in ein BTB-Wirts-Netzwerk. Die langsame Scan-Richtung ist jeweils durch einen weißen Pfeil gekennzeichnet, der horizontale grüne Pfeil markiert den Zeitpunkt der Injektion, verbunden mit einer leichten Verschiebung innerhalb der Aufnahme. a) Die COR-Einlagerung erfolgt aufgrund der Diffusion durch die flüssige Phase mit einer Verzögerung von ca. 20 s. Haben die Gastmoleküle die Grenzfläche erreicht, erfolgt der Einlagerungsprozess ähnlich schnell wie aus gesättigter Lösung. Im Gegensatz zu den Experimenten mit gesättigter COR-Lösung werden nicht sofort alle Poren innerhalb einer Abbildungszeile besetzt. b) Nach der Injektion der verdünnten Gastmolekül-Lösung sind im Endzustand alle Poren besetzt und erscheinen mit gleichmäßigem Kontrast. (Parameter: $U_T = +0,85$ V, $I_T = 59$ pA, $T = 300$ K)

C.2 Molekularmechanik-Simulationen von COR in TMA-Poren

Simulation-Details: zunächst wurde der TMA-Hexamer freistehend (d.h. ohne Oberfläche) optimiert, dann auf einer 20×20 Graphenfläche platziert (terminiert durch Wasserstoffatome) und erneut optimiert. Anschließend daran wurde COR dem TMA-Graphen-System hinzugefügt.

Struktur	H-Bindung 1	H- Bindung 2	H- Bindung 3
I	$2,706 \pm 0.003$	$2,884 \pm 0.005$	$2,616 \pm 0.004$
II	$2,698 \pm 0.003$	$2,924 \pm 0.002$	$2,587 \pm 0.003$
III	$2,697 \pm 0.004$	$2,927 \pm 0.004$	$2,585 \pm 0.003$

Tabelle C-1: Durchschnittliche Bindungslängen der Wasserstoffbrücken ($H \cdots O$ -Abstände) und deren Standardabweichung in [Å] für die drei verschiedenen, in Abb. C-4 (a-c) dargestellten geometrieoptimierte Strukturen. Die H-Bindung-Nr. bezieht sich auf Abb. C-4 (d).

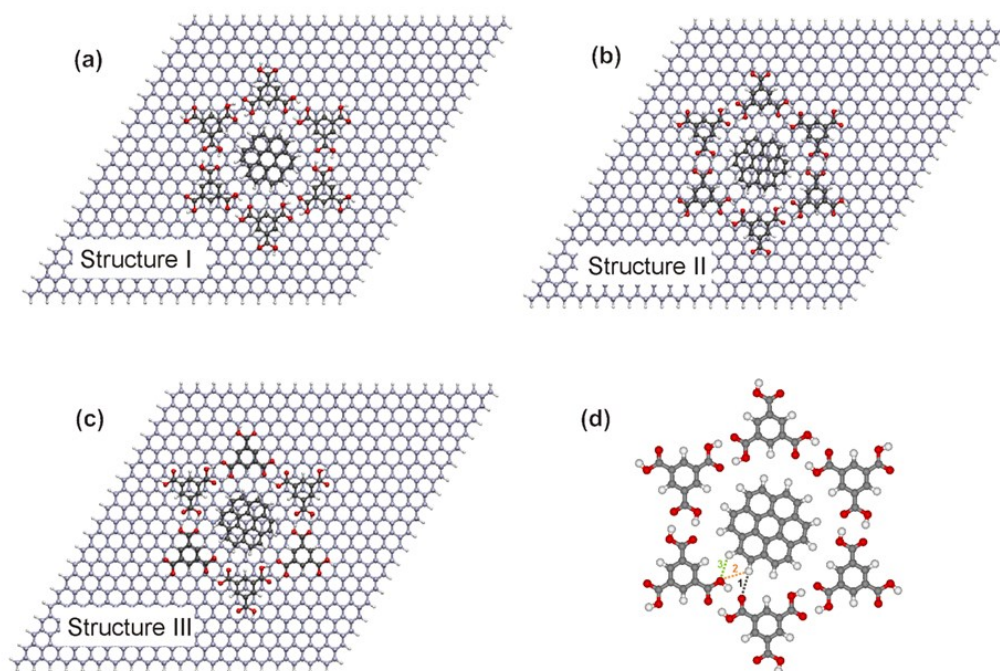


Abb. C-4: (a)-(c) MM optimierte Strukturen von COR in TMA-Poren auf Graphen. Unterschiedliche Startgeometrien und verschiedene laterale Positionen des TMA-Hexamers auf dem Substrat führen alle konsistent zu einer vergleichbaren azimuthalen Orientierung von COR in Bezug auf das Wirts-Netzwerk. (d) Die resultierende Struktur wird durch zusätzliche COR-TMA-Wasserstoffbrücken (6 $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{carbonyl}}$ und 12 $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{hydroxyl}}$) stabilisiert, bei denen das Sauerstoff-Atom der Hydroxylgruppe zwei Wasserstoffbrückenbindungen eingeht. Drei der Wasserstoffbrückenbindungen in der sechszählig symmetrischen Anordnung sind eingezeichnet. Die resultierenden Bindungslängen der 18 zusätzlichen COR-TMA-Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle C-1 zusammengefasst.

C.3 Molekulardynamik-Simulationen von COR in BTB Poren

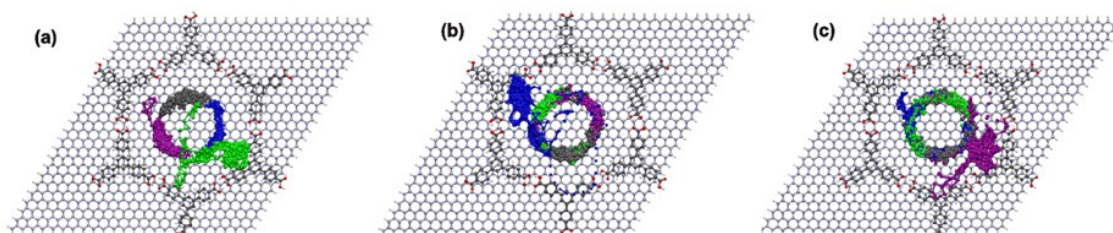


Abb. C-5: Molekulardynamik-Simulationen von vier COR-Molekülen, die anfänglich in einer BTB-Pore adsorbiert wurden. Die farbigen Punkte (grün, lila, grau und blau) repräsentieren jeweils die Trajektorien der Massezentren der vier eingelagerten COR-Moleküle. Die Bilder (a) – (c) stellen drei verschiedene MD-Durchläufe dar (Simulationstemperatur 298 K, Zeitinkrement 0,1 fs, Gesamtlaufzeit 0,3 ns). In jedem Durchlauf wird eines der vier COR-Moleküle aus der Pore ausgestoßen und adsorbiert oberhalb eines BTB-Moleküls, während sich die anderen drei verbleibenden COR-Moleküle innerhalb der Pore bewegen. Die fehlende Stabilisierung der COR-Moleküle in der weiten BTB-Pore verhindert eine (sub-)molekulare Auflösung in STM-Topographien.

In den Simulationen wurden die BTB-Netzwerke unter optimierter AB-Stapelung der Phenyl-Gruppen mit dem Graphit angeordnet (*siehe Abb. C-5*). Aufgrund der unzureichenden Übereinstimmung zwischen BTB und dem Graphit-Gitter ist es allerdings nicht möglich, eine perfekte AB-Stapelung für alle BTB-Moleküle zu erreichen. Es wurden drei verschiedene Simulationen mit anfänglich vier COR-Molekülen innerhalb einer BTB-Pore durchgeführt, letzteres bei gleicher Position des BTB-Hexamers, jedoch unterschiedlichen Ausgangspositionen der COR-Moleküle in der Pore. Alle drei Simulationen zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf, bei dem einer der COR-Gäste ausgestoßen wird und sich die drei verbleibenden Moleküle weiterhin innerhalb der Pore bewegen.

C.4 Analyse der COR-Trajektorien

Die drei in der Pore verbleibenden COR-Moleküle oszillieren vielmehr um ihre Gleichgewichtsposition innerhalb der Pore, anstatt eine kollektive Rotation durchzuführen. Die Bewegung der drei adsorbierten COR-Moleküle ist korreliert, d.h. der Winkelabstand zwischen zwei benachbarten Gastmolekülen ist äquidistant (120°).

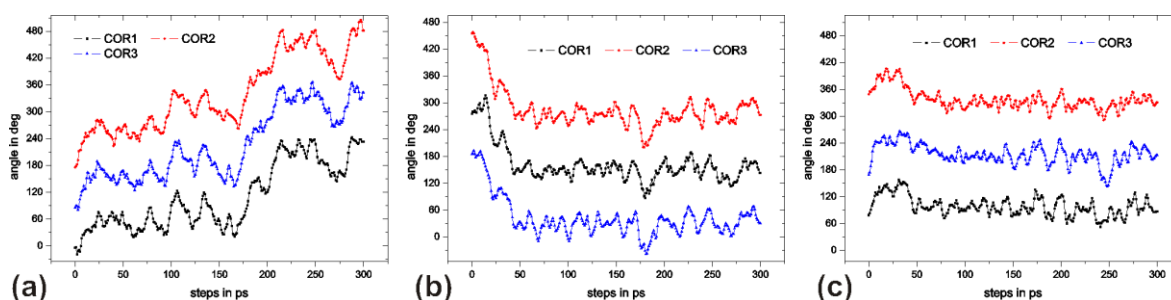


Abb. C-6: Trajektorien der COR-Bewegung (Rotation um das Porezentrum; Winkel = 0° ist entlang der x-Achse ausgerichtet). Bild (a) zeigt die Trajektorien von drei COR-Molekülen, die anfangs um ihre Ausgangsposition oszillieren und dann (nach ~ 160 ps) abrupt eine korrelierte Drehung von 120° um das Zentrum Pore ausführen, hin zu einer neuen metastabilen Position. (b) und (c) zeigen Ergebnisse, bei denen sich COR-Moleküle um ihre bevorzugte Position mit einer Amplitude von ca. 30° vor- und zurück bewegen.

Die oszillierende Bewegung und die gelegentlichen 120° -Sprünge der eingelagerten COR-Moleküle (*vgl. Abb. C-6, a*) beeinträchtigen die STM-Topographie und verhindern ein rastertunnelmikroskopisches Abbilden mit molekularer Auflösung. Aufgrund der (gemessen am Abbildungsprozess) schnellen Bewegung der COR-Moleküle lassen die STM-Topographien einen (über die Zeit gemittelten) strukturlosen Kontrast innerhalb der gleichmäßig gefüllt erscheinenden BTB-Pore erkennen.

D Ergänzende Informationen zur Publikation „Post-Synthetische Entkopplung oberflächen-synthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111)“

D.1 Details zu den Experimenten

Die Präparation der Proben und die Analysen wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt: Die Ag(111) Oberfläche wurde durch wiederholte Zyklen aus Ionen-Sputtern (Ar^+ bei 1,0 keV) und Elektronenstoßheizen (ca. 8 Minuten bei 460 °C) präpariert. Die Reinheit der Substratoberfläche wurde vor der Deposition der Monomere durch STM bzw. XPS verifiziert. Die Synthese des 1,3-bis(*p*-bromphenyl)-5-(*p*-iodphenyl)benzol BIB Vorläufers wurde bereits in einer vorherigen Arbeit beschrieben.^[190] Die BIB-Moleküle wurden mit Hilfe einer Knudsen-Zelle^[130] (ca. 3 Minuten bei 170°C) auf die Metalloberfläche bei Raumtemperatur abgeschieden. Nach anschließendem Heizen (ca. 270°C) konnten kovalente Netzwerke beobachtet werden.^[80] Die Iod-Exposition für die STM (XPS /NEXAFS)-Experimente wurde bei einem Druck von ca. 5×10^{-7} (2×10^{-6}) mbar für eine Dauer von ca. 5 (10) Minuten durchgeführt. Um eine Kontamination des UHV-Systems zu vermeiden, erfolgte die Iodierung in einem separierten Bereich der UHV-Kammer. Alle rastertunnelmikroskopischen Experimente wurden mit Hilfe des *LT-UHV-SPM* (gesteuert mit *SPECS Nanonis BP4*)^[129] bei einer Temperatur von ca. 80 K und einem Basisdruck $< 3 \times 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Für die STM-Sonden wurden elektrochemisch geätzte Wolfram-Spitzen verwendet. Die jeweils angegebenen Tunnelspannungen beziehen sich auf die Probe. Die rastertunnelmikroskopischen Abbildungen wurden nivelliert und mit einem Mittelwertfilter bearbeitet.

XPS- und NEXAFS-Experimente wurden am HE-SGM-Strahlrohr am BESSY II Synchrotron (*Helmholtz-Zentrum Berlin*) durchgeführt. Dieses Strahlrohr ist mit einem *Prevac* UHV-System mit separater Präparations- und auch Analyse-Kammer ausgestattet. Die Probenpräparation erfolgte analog zu den STM-Experimenten. Die Iod 3d- und Kohlenstoff 1s-XP-Spektren wurden mit einer Pass-Energie von 50 eV (Elektronen-Analysator R3000, *Scienta Omicron*) bei normaler Elektronen-Emission und einer Photonen-Energie von 750 eV bzw. 450 eV aufgezeichnet. Als interne Energie-Referenz wurde eine Ag 3d_{5/2}-Bindungsenergie von 367,9 eV verwendet. Von allen XP-Spektren wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Das I 3d Spin-Bahn-Dublett wurde mit zwei Gauss-Funktionen gleicher Breite und fixem energetischen Abstand von 11,52 eV gefittet. In gleicher Weise wurden die C 1s-Linie mit Gauss-Funktionen gefittet.

NEXAFS ist eine Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, bei der mit linear polarisierter Röntgen-Strahlung Elektronen der inneren Schalen in unbesetzte elektronische Zustände anregt werden. Die Abhängigkeit des Photonen-Absorption Wirkungsquerschnittes von der relativen Orientierung des elektrischen Feld-Vektors und dem Übergangsdipolmoment ermöglicht eine Quantifizierung der Neigungswinkel spezifischer funktionaler Gruppen relativ zur Oberfläche. Kohlenstoff K-Kanten NEXAFS-Spektren wurden in der Analyse-Kammer mit Hilfe eines doppelten Multikanal-Plattendetektors (Eigenbau) im Modus „Partieller Elektronenausbeute“ aufgezeichnet, d.h. mit einer Gegenspannung von – 150 V. Es wurden Spektren für Röntgen-Einfallswinkel (in Bezug zur Oberfläche) von 30°, 45°, 55°, 70° und 90° aufgezeichnet. Die Photonen-Energien wurden anhand einer internen Kohlenstoff-Referenz korrigiert. Für die Untergrund-Korrektur wurden Spektren von reinem Ag(111) verwendet, während für die Photonenfluss-Korrektur Spektren von reinem

Au(111) verwendet wurden (keine Features im relevanten Spektralbereich). Als Intensitäten der $C 1s \rightarrow \pi^*$ Resonanzen wurde die Maximalwerte verwendet. Die Neigungswinkel der Phenyl-Gruppen in Bezug auf die Oberflächenebene wurden durch Vergleich mit theoretischen Kurven quantifiziert (*siehe Abb. D-3*).

D.2 Details zu den Simulationen

Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Simulationen periodischer Strukturen wurden mittels VASP durchgeführt.^[191] Dabei wurde die "Projector Augmented Wave Method" angewandt, um die Elektron-Kern-Wechselwirkungen zu beschreiben.^[192] Austausch-Korrelationen wurden mittels van der Waals Dichte-Funktional (vdW-DF) genähert,^[193,194] welches von Hamada implementiert wurde und als „rev-vdW-DF2Rev“ bezeichnet wird.^[195] Dieses Funktional hat sich für die genaue Beschreibung molekularer Adsorbate bewährt.^[195,196] Die Ag(111)-Oberfläche wurde durch eine periodische Anordnung von vier Atomlagen repräsentiert. In Bezug auf die primitive Einheitszelle von Ag(111) wurde eine (9x6) Einheitszelle für die Berechnungen sowohl mit als auch ohne Iod-Überstruktur verwendet. Dabei wurden für die Iod-Überstruktur bekannte Adsorptionslagen verwendet.^[180] Außerdem wurde ein „2x3 k-point sampling“ und ein „400 eV cutoff“ für die kinetische Energie verwendet. Die Atompositionen der untersten zwei Ag-Lagen wurden fixiert. Die Positionen aller anderen Atome wurden optimiert, bis die resultierenden Kräfte kleiner als 0,01 eV/Å waren.

D.3 Zusätzliche STM-Aufnahmen

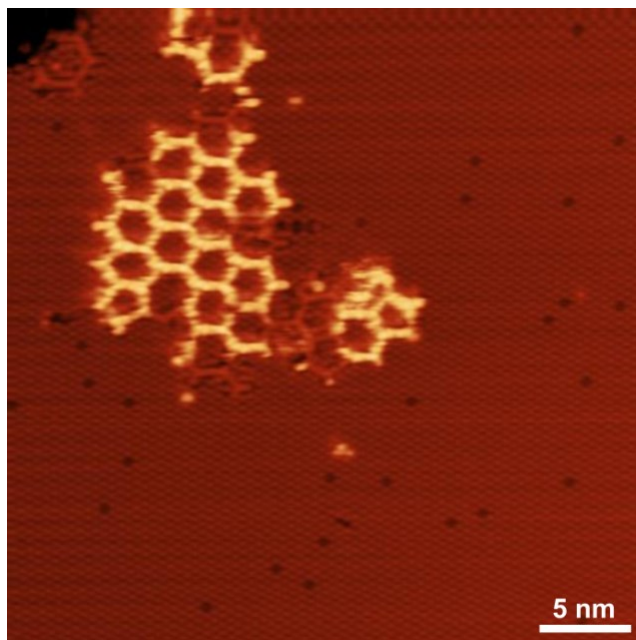


Abb. D-1: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Domäne des kovalent gebundenen Netzwerks mit abgebildeter hexagonaler Iod-Überstruktur im Hintergrund. Das Bild wurde nach der Iod-Exposition aufgezeichnet (Parameter: $U_T = -800$ mV, $I_T = 20$ pA).

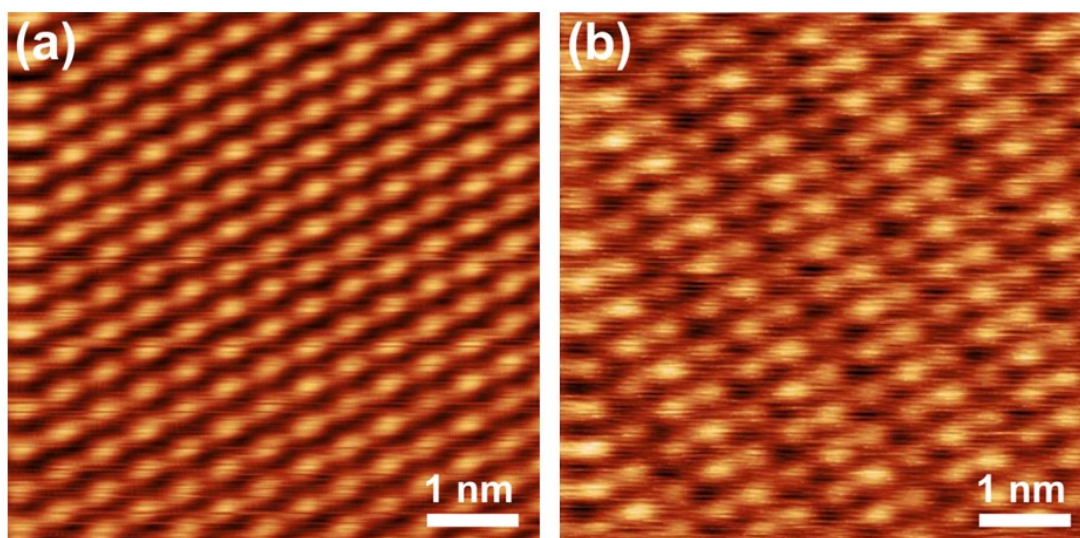


Abb. D-2: a) Häufig beobachtete $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Iod-Überstruktur auf Ag(111) mit einem Gitterparameter von $(0,50 \pm 0,03)$ nm (Parameter: $U_T = +300$ mV, $I_T = 30$ pA). b) Gelegentlich beobachtete, alternative Iod-Überstruktur mit einer überlagerten Kontrastmodulation und identischem interatomaren Abstand. (Parameter: $U_T = -63$ mV, $I_T = 40$ pA).

D.4 NEXAFS Winkel-Darstellung

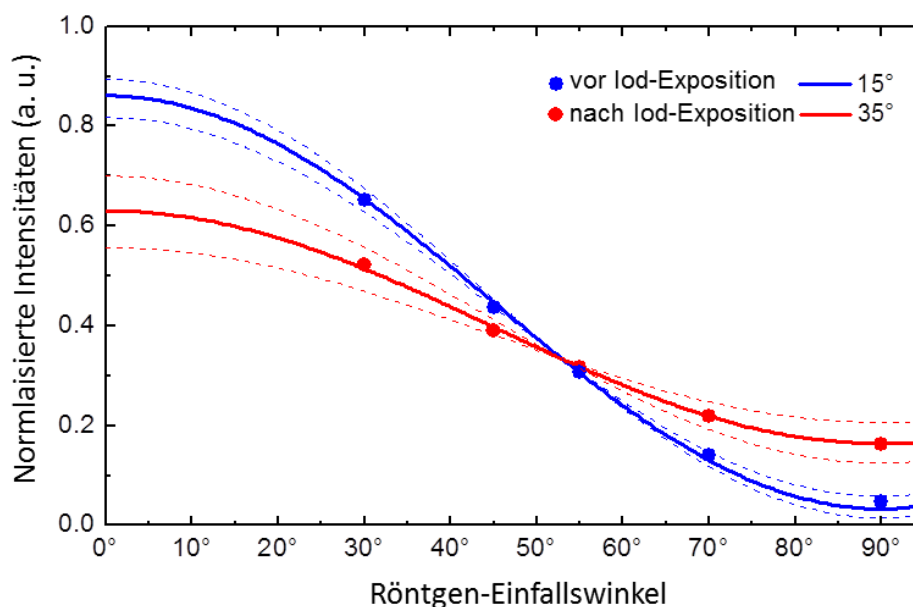


Abb. D-3: Normalisierte Intensitäten (Maximalwerte) der C 1s $\rightarrow \pi^*$ Resonanzen. Aufgetragen gegen den Röntgen-Einfallswinkel (in Bezug auf die Oberfläche) vor (blaue Punkte) und nach (rote Punkte) der Iod-Exposition. Die durchgehenden Linien repräsentieren den theoretischen Verlauf für Neigungswinkel der Phenylgruppen mit einem Wert von 15° (blaue Kurve) bzw. 35° (rote Kurve), geplottet für den Strahlrohr-spezifischen Grad der linearen Polarisierung von $P = 0,92$. Die gestrichelten Kurven markieren Unsicherheitsintervalle von $\pm 5^\circ$ zu den angegebenen Winkeln.

D.5 Zusätzliche DFT-Ergebnisse

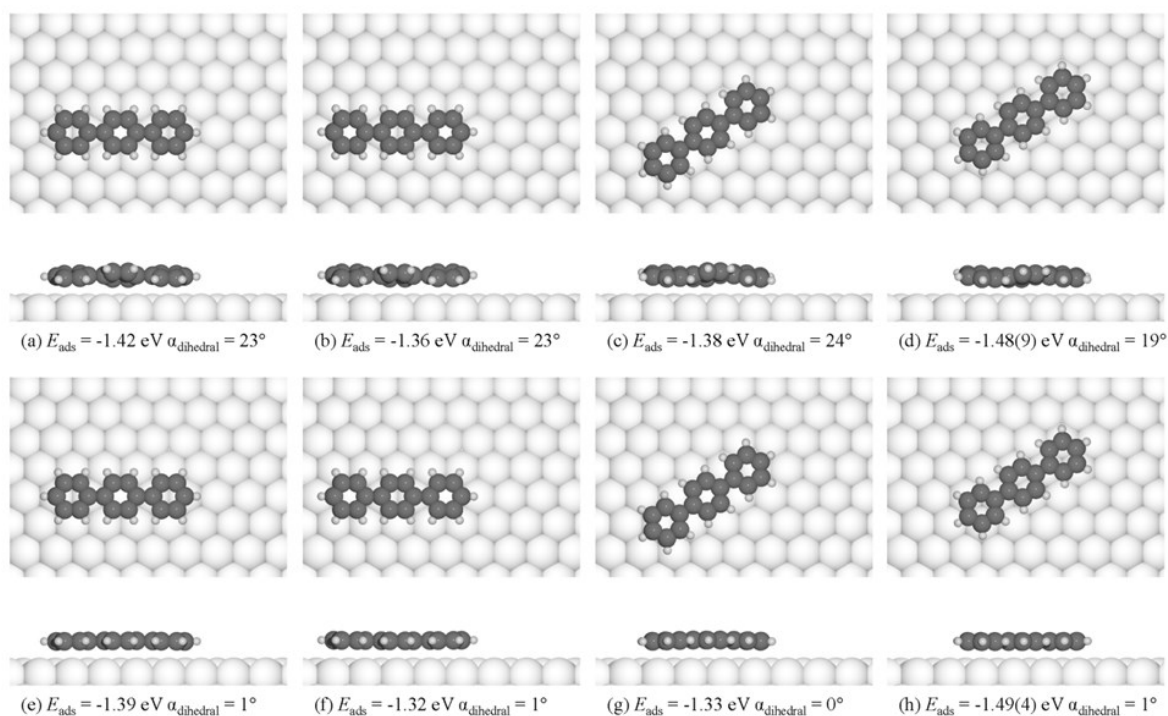


Abb. D-4: (a)–(h) Normal- und Seitenansichten DFT-optimierter Adsorptionsgeometrien von Terphenyl auf reinem Ag(111). Die entsprechenden Adsorptionsenergien E_{ads} und Diederwinkel α_{dihedral} zwischen benachbarten Phenylringen sind für jede Teilabbildung angegeben. Die Konfigurationen (a-d) wurden ausgehend von einer Konfiguration mit einem Diederwinkel von α_{dihedral} von 40° optimiert, während die Konfigurationen (e-h) alle aus einer anfänglich planaren Konfiguration heraus relaxiert wurden. Die niedrigsten Adsorptionsenergien wurden für die Konfiguration (d), d.h. der Struktur mit dem kleinsten Diederwinkel α_{dihedral} der nicht-planaren Konfigurationen und für eine absolut planare Konfiguration (h) beobachtet. Interessanterweise weisen diese beiden optimierten Strukturen identische Adsorptionslagen und azimuthale Orientierungen auf. Die entsprechenden Adsorptionsenergien sind praktisch identisch, daher ist eine DFT-basierte energetische Reihung nicht möglich.

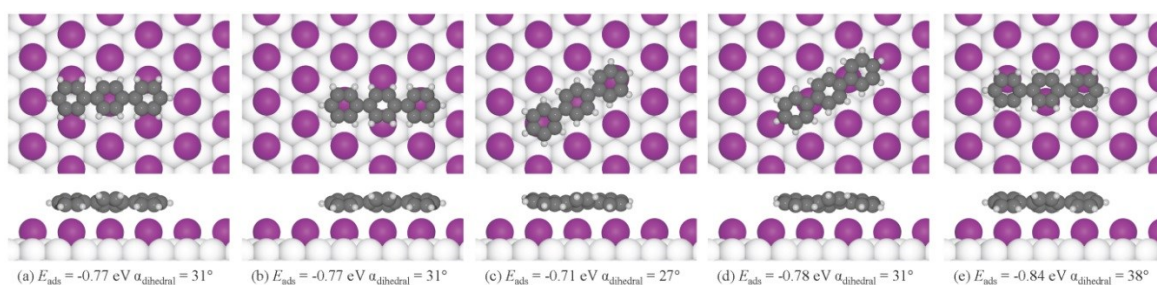


Abb. D-5: (a)–(e) Normal und Seitenansichten DFT-optimierter Adsorptionsgeometrien von Terphenyl auf einer geschlossenen Iod $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30-Überstruktur auf Ag(111). Die jeweiligen Adsorptionsenergien E_{ads} und Diederwinkel α_{dihedral} benachbarter Phenylringe sind für jede Teilabbildung angegeben. Für die Iod-terminierte Ag(111)-Oberfläche besitzt die Konfiguration (e) mit dem größten Diederwinkel α_{dihedral} die höchste Adsorptionsenergie.

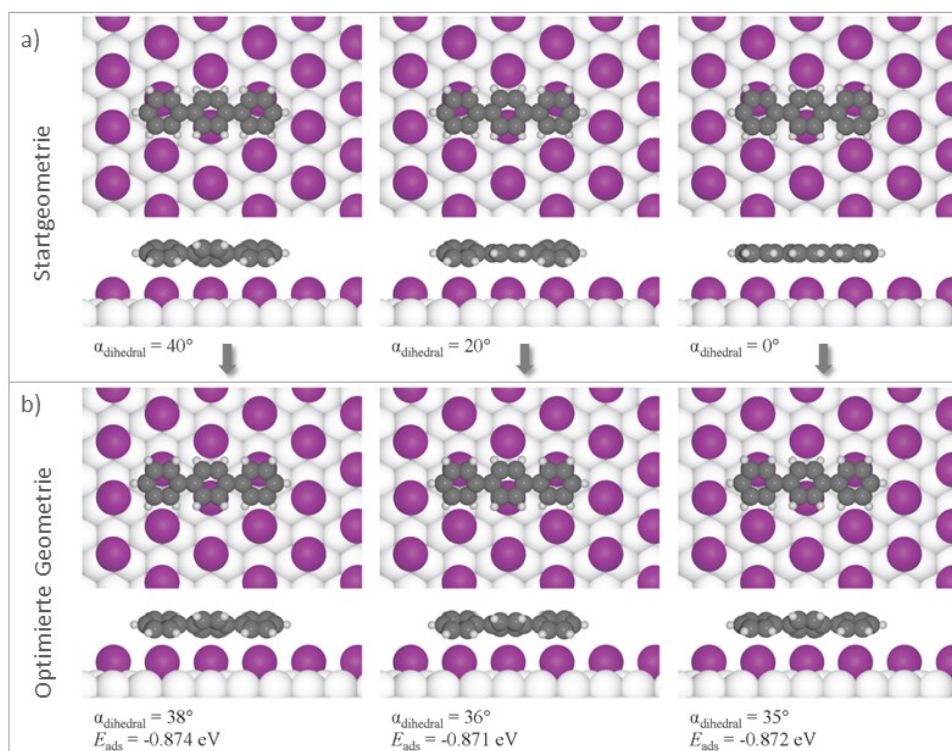
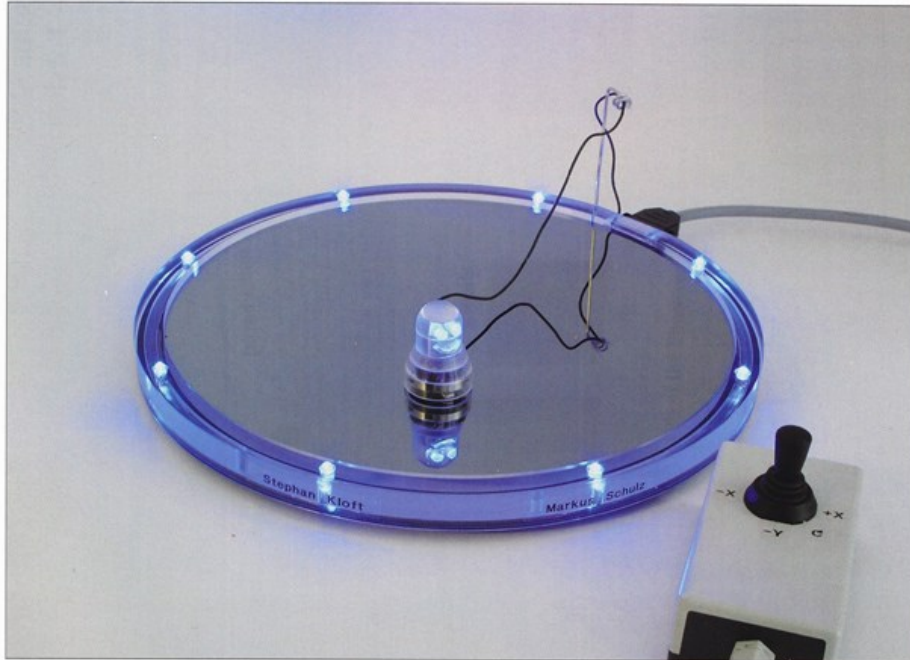


Abb. D-6: Normal- und Seitenansichten verschiedener (a) Startgeometrien und entsprechende (b) DFT-optimierte Adsorptionsgeometrien von Terphenyl auf einer geschlossenen Iod $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur auf Ag(111). Für (a) sind die Diederwinkel α_{dihedral} der Startgeometrien angegeben, während für (b) die optimierten Diederwinkel α_{dihedral} und die jeweiligen Adsorptionsenergien angegeben sind. Alle Startgeometrien gehen von der optimierten Adsorptionslage aus (dargestellt in Abb. D-5, Bild e). Unabhängig von der Startgeometrie resultieren alle Optimierungen in Geometrien mit vergleichbaren Diederwinkel und Adsorptionsenergien, was auf ein globales Energieminimum schließen lässt.

E Ergänzende Informationen zu „Wissenschaftskommunikation“

E.1 Piezobasierter Stick-Slip-Roboter – Wettbewerb „Talente 2011“



Piezogetriebener Stick-Slip-Roboter auf 12 Zoll Silizium-Wafer, Joystick zur interaktiven Steuerung; Piezotechnik, Mikroelektronik; 4×33×33 cm

Stephan Kloft
Deutschland

Technik

Stephan Kloft macht mit seinem piezogetriebenen Stick-Slip-Roboter, der in Zusammenarbeit mit Markus Schulz entwickelt wurde, Nanoeffekte sichtbar und zeigt den handwerklichen Nutzen von Piezovorgängen. Das Besondere der Arbeit sind die handwerkliche, anschauliche Umsetzung des technisch-wissenschaftlichen Nanobereiches, die Kombination des physikalischen und handwerklichen Gebietes, wobei verschiedene physikalische Themen verbunden wurden.

Abb. E-1: Auszug aus dem Katalog „Talente 2012“ (Quelle: Industrie- und Handelskammer)

F Einsatz der neuen Mikroskope in der Grundlagenforschung – Liste der Publikationen

F.1 Raster-Sonden-Mikroskop für die Fest-Flüssig-Grenzfläche (*LS-SPM*)

- **Synthesis of Well-Ordered COF Monolayers: Surface Growth of Nanocrystalline Precursors Versus Direct On-Surface Polycondensation**

Jürgen F. Dienstmaier, Alexander M. Gigler, Andreas J. Goetz, Paul Knochel, Thomas Bein, Andrey Lyapin, Stefan Reichlmaier, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger
 ACS Nano 2011 5 (12), 9737-9745
 DOI: 10.1021/nn2032616
- **Incorporation Dynamics of Molecular Guests into Two-Dimensional Supramolecular Host Networks at the Liquid–Solid Interface**

Georg Eder, Stephan Kloft, Natalia Martsinovich, Kingsuk Mahata, Michael Schmittl, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger
 Langmuir 2011, 27 (22), 13563-13571
 DOI: 10.1021/la203054k
- **Isorecticular Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks Synthesized by On-Surface Condensation of Diboronic Acids**

Jürgen F. Dienstmaier, Dana D. Medina, Mirjam Dogru, Paul Knochel, Thomas Bein, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger
 ACS Nano 2012 6 (8), 7234-7242
 DOI: 10.1021/nn302363d
- **Solvent-Dependent Stabilization of Metastable Monolayer Polymorphs at the Liquid–Solid Interface**

Thomas Sirtl, Wentao Song, Georg Eder, Subhadip Neogi, Michael Schmittl, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger
 ACS Nano 2013 7 (8), 6711-6718
 DOI: 10.1021/nn4014577
- **Thermodynamics of 4,4'-stilbenedicarboxylic acid monolayer self-assembly at the nonanoic acid–graphite interface**

W. Song, N. Martsinovich, W. M. Heckl, and M. Lackinger
 Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 13239-13247
 DOI: 10.1039/C4CP01147C
- **What can be inferred from moiré patterns? A case study of trimesic acid monolayers on graphite**

Saskia Spitzer, Oliver Helmle, Oliver Ochs, Josh Horsley, Natalia Martsinovich, Wolfgang M. Heckl, and Markus Lackinger
 Faraday Discuss., 2017, 204, 331-348
 DOI: 10.1039/c7fd00113d

- **Solvent-free on-surface synthesis of boroxine COF monolayers**

Saskia Spitzer, Atena Rastgoo-Lahrood, Klaus Macknapp, Viktoria Ritter, Stefan Sotier, Wolfgang M. Heckl and Markus Lackinger

Chem. Commun., 2017, 53, 5147-5150

DOI: 10.1039/C7CC01131H

F.2 Raster-Sonden-Mikroskop für UHV und tiefe Temperaturen (*LT-UHV-SPM*)

- **Post-Synthetic Decoupling of On-Surface-Synthesized Covalent Nanostructures from Ag(111)**

Atena Rastgoo-Lahrood, Dr. Jonas Björk, Matthias Lischka, Dr. Johanna Eichhorn, Stephan Kloft, Massimo Fritton, Dr. Thomas Strunskus, Dr. Debabrata Samanta, Prof. Dr. Michael Schmittel, Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl, Prof. Dr. Markus Lackinger

Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 7650–7654

DOI: 10.1002/anie.201600684

F.3 Weiterentwickelte Mikroskop-Variante (*LT-UHV-STM*)

- **Reversible intercalation of iodine monolayers between on-surface synthesised covalent polyphenylene networks and Au(111)**

Atena Rastgoo-Lahrood, Matthias Lischka, Johanna Eichhorn, Debabrata Samanta, Michael Schmittel, Wolfgang M. Heckl and Markus Lackinger

Nanoscale, 2017, 9, 4995-5001

DOI: 10.1039/C7NR00705A

- **The influence of ortho-methyl substitution in organometallic self-assembly – a comparative study on Cu(111) vs. Ag(111)**

Massimo Fritton, Katrin Otte, Jonas Björk, Pronay Kumar Biswas, Wolfgang M. Heckl, Michael Schmittel and Markus Lackinger

Chem. Commun., 2018, 54, 9745-9748

DOI: 10.1039/c8cc04854a

Literaturverzeichnis

- [1] A. Shew: "Nanotech's History: An Interesting, Interdisciplinary, Ideological Split", *Bull. Sci. Technol. Soc.*, 28(5):390-399, 2008.
- [2] K. Jopp: "Nanotechnologie - Aufbruch ins Reich der Zwerge", *Gabler Verlag*, 2013. ISBN:9783663108733.
- [3] R. Feynman: "There's Plenty of Room at the Bottom - An Invitation to Enter a New Field of Physics", *Engineering & Science, Talk at Caltech*:22-36, 1960.
- [4] N. Taniguchi: "On the Basic Concept of Nano-Technology", *Proc. Intl. Conf. Prod. London*:(pp. 18-23), 1974.
- [5] K. E. Drexler: "Engines of Creation", *Anchor Press/Doubleday*, 1986. ISBN:9780385199735.
- [6] K. E. Drexler: "Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation", *Wiley*, 1992. ISBN:9780471575474.
- [7] Bundesministerium für Bildung und Forschung: "Status quo der Nanotechnologie in Deutschland", 2011.
- [8] J. V. Barth: "Molecular Architectonic on Metal Surfaces", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(1):375-407, 2007.
- [9] S. De Feyter and F. C. De Schryver: "Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy", *Chem. Soc. Rev.*, 32(3):139-150, 2003.
- [10] M. Lackinger and W. M. Heckl: "Carboxylic Acids: Versatile Building Blocks and Mediators for Two-Dimensional Supramolecular Self-Assembly", *Langmuir*, 25(19):11307-11321, 2009.
- [11] S. De Feyter and F. C. De Schryver: "Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals", *J. Phys. Chem. B*, 109(10):4290-4302, 2005.
- [12] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, and S. Hecht: "Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks", *Nature Nanotechnology*, 2(11):687-691, 2007.
- [13] I. Giaever: "Electron Tunneling and Superconductivity", *Rev. Mod. Phys.*, 46(2):245-250, 1974.
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel: "Vacuum Tunneling", *Physica B & C*, 109(1-3):2075-2077, 1982.
- [15] G. Binnig and H. Rohrer: "Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag)", *Angew. Chem.*, 99(7):622-631, 1987.
- [16] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber: "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930-933, 1986.
- [17] D. Zenka: "TEAM Project Achieves Microscopy Breakthrough", 2007.
- [18] D. M. Eigler and E. K. Schweizer: "Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope", *Nature*, 344(6266):524-526, 1990.

- [19] Bayerische Forschungsstiftung, Prinzregentenstraße 52, D-80538 München
www.forschungsstiftung.de
- [20] attocube systems AG, Eglfinger Weg 2, D-85540 Haar
www.attocube.com
- [21] K. Besocke: "An Easily Operable Scanning Tunneling Microscope", *Surf. Sci.*, 181(1-2):145-153, 1987.
- [22] Scienta Omicron GmbH, Limburger Strasse 75, D-65232 Taunusstein
www.scientaomicron.com
- [23] C. Stadler: "Planung und Bau eines „Pocket-Size“ Rastertunnelmikroskops und Analyse der Adsorbatverteilung in gesizzelten STM- Proben", Diplomarbeit, *LMU München*, 2000.
- [24] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho: "A variable-temperature scanning tunneling microscope capable of single-molecule vibrational spectroscopy", *Rev. Sci. Instrum.*, 70(1):137-143, 1999.
- [25] S. Kloft: "Aufbau eines driftstabilen Ultrahochvakuum-Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops zur Charakterisierung von selbst-assemblierenden molekularen Oberflächenstrukturen", Masterarbeit, *LMU München*, 2008.
- [26] K. Ruschmeyer and W. J. Bartz: "Piezokeramik : Grundlagen, Werkstoffe, Applikationen", *Expert-Verlag*, 1995. ISBN:3816911528.
- [27] K. Reif: "Moderne Diesel-Einspritzsysteme: Common Rail und Einzelzylindersysteme", *Vieweg+Teubner Verlag*, 2010. ISBN:9783834897152.
- [28] Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Auf der Römerstraße 1, D-76228 Karlsruhe
www.physikinstrumente.de
- [29] PI Ceramic GmbH, Lindenstrasse, D-07589 Lederhose
www.piceramic.com
- [30] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe: "Piezoelectric Ceramics", *Academic Press*, 1971. ISBN:9780323155687.
- [31] EBL Products Inc., 22 Prestige Park Circle, East Hartford CT 06108 - USA
www.eblproducts.com
- [32] B. Voigtländer: "Scanning Probe Microscopy", 1, *Springer-Verlag* 2015. ISBN:978-3-662-45239-4.
- [33] G. Binnig and H. Rohrer: "Scanning Tunneling Microscopy", *Surf. Sci.*, 126(1-3):236-244, 1983.
- [34] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel: "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space", *Phys. Rev. Lett.*, 50(2):120-123, 1983.
- [35] A. Pfau and W. Schrepp: "Rastersondenverfahren in der industriellen Praxis: Eine Übersicht der Charakterisierungsmöglichkeiten aus der Anwendersicht", *Physik Journal*, 55(6):31-35, 1999.
- [36] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler: "Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface", *Science*, 262(5131):218-220, 1993.

- [37] T. G. Gopakumar: "Lecture: Group Theory and Spectroscopy", *Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Kanpur, Kanpur 208016, India*.
- [38] T. G. Gopakumar, T. Davran-Candan, J. Bahrenburg, R. J. Maurer, F. Temps, K. Reuter, and R. Berndt: "Broken Symmetry of an Adsorbed Molecular Switch Determined by Scanning Tunneling Spectroscopy", *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 52(42):11007-11010, 2013.
- [39] T. Fauster and A. Schneider: "Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden", *Oldenbourg*, 2013. ISBN:9783486721355.
- [40] V. Stepanenko: "Rasterkraftmikroskopie von supramolekularen Systemen", *Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, 2015.
- [41] G. Meyer and N. M. Amer: "Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 53(12):1045-1047, 1988.
- [42] P. Grütter, W. Hofer, and F. Rosei: "Properties of Single Organic Molecules on Crystal Surfaces", *Imperial College Press*, 2006. ISBN:9781860946288.
- [43] A. Makky, T. Berthelot, C. F. Tarrisse, H. Volland, P. Viel, and J. Polesel-Maris: "Substructures high resolution imaging of individual IgG and IgM antibodies with piezoelectric tuning fork atomic force microscopy", *Sens. Actuator B Chem.*, 162(1):269-277, 2012.
- [44] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer: "Noncontact Atomic Force Microscopy", *Springer Berlin Heidelberg*, 2012. ISBN:9783642560194.
- [45] K. Karrai and R. D. Grober: "Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes", *Ultramicroscopy*, 61(1-4):197-205, 1995.
- [46] K. Karrai and I. Tiemann: "Interfacial shear force microscopy", *Phys. Rev. B*, 62(19):13174-13181, 2000.
- [47] F. J. Giessibl: "High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork (vol 73, pg 3956, 1998)", *Appl. Phys. Lett.*, 74(26):4070-4070, 1999.
- [48] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan, and A. J. Melmed: "Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor", *J. Appl. Phys.*, 82(3):980-984, 1997.
- [49] *Thorlabs GmbH*, HansBöcklerStrasse 6, D-85221 Dachau
www.thorlabs.com
- [50] D. A. Bonnell: "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications", *VCH Verlagsgesellschaft mbH*, 1993. ISBN:3-527-27920-2.
- [51] M. Okano, K. Kajimura, S. Wakiyama, F. Sakai, W. Mizutani, and M. Ono: "Vibration Isolation for Scanning Tunneling Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(6):3313-3320, 1987.
- [52] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz: "Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip", *Springer Berlin Heidelberg*, 2003. ISBN:9783540431800.

- [53] M. Paulweber and K. Lebert: "Mess- und Prüfstandstechnik: Antriebsstrangentwicklung · Hybridisierung · Elektrifizierung", *Springer Fachmedien Wiesbaden*, 2014. ISBN:9783658044534.
- [54] B. Povh and E. Soergel: "Anschauliche Physik: für Naturwissenschaftler", *Springer Berlin Heidelberg*, 2014. ISBN:9783642544965.
- [55] H. Jäger, R. Mastel, and M. Knaebel: "Technische Schwingungslehre: Grundlagen - Modellbildung - Anwendungen", *Springer Fachmedien Wiesbaden*, 2016. ISBN:9783658137939.
- [56] J. D. Halley and D. A. Winkler: "Consistent concepts of self-organization and self-assembly", *Complexity*, 14(2):10-17, 2008.
- [57] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern: "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces", *Nature*, 437(7059):671-679, 2005.
- [58] G. R. Desiraju: "The crystal as a supramolecular entity", *Wiley*, 1996. ISBN:9780471950158.
- [59] A. Kühnle: "Self-assembly of organic molecules at metal surfaces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(2):157-168, 2009.
- [60] L. Bartels: "Tailoring molecular layers at metal surfaces", *Nature Chem.*, 2:87, 2010.
- [61] A. Rastgoo-Lahrood: "On-Surface Synthesis of Organic Nanostructures and Post-Synthetic Treatments: Decoupling, Structural and Chemical Modifications", *Technische Universität München*, 2017.
- [62] L. F. Lindoy and I. M. Atkinson, "Self assembly in supramolecular systems", *The Royal Society of Chemistry*, 2000.
- [63] N. W. Alcock: "Bonding and Structure", *New York: Ellis Horwood*, 1990. ISBN:9780134652535.
- [64] A. J. Stone: "The Theory of Intermolecular Forces", *Oxford University Press*, 1997. ISBN:978-0198558835.
- [65] G. R. Desiraju: "Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders", *Acc. Chem. Res.*, 35(7):565-573, 2002.
- [66] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, R. Beckhaus, F. Breher, D. Johrendt, M. Kaupp, H. J. Lunk, and U. Schatzschneider: "Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität", *De Gruyter*, 2012. ISBN:9783110249088.
- [67] G. A. Jeffrey: "An Introduction to Hydrogen Bonding", *Oxford University Press*, 1997. ISBN:978-0195095494.
- [68] P. Metrangolo, G. Resnati, and H. D. Arman: "Halogen Bonding: Fundamentals and Applications", *Springer*, 2008. ISBN:9783540743293.
- [69] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, and P. Politzer: "Halogen bonding: the σ -hole", *J. Mol. Model.*, 13(2):291-296, 2007.
- [70] J. Israelachvili: "Intermolecular and Surface Forces" vol. 3. Auflage, *Academic Press*, 2011. ISBN:9780123919274.

- [71] T. Okuyama and H. Maskill: "Organic Chemistry", *Oxford University Press*, 2013. ISBN:9780199693276.
- [72] P. Kurzweil and P. Scheipers: "Chemie" vol. 9., erw. Auflage, *Vieweg und Teubner*, 2012. ISBN:978-3-8348-1555-2.
- [73] J. V. Barth, J. Weckesser, N. Lin, A. Dmitriev, and K. Kern: "Supramolecular architectures and nanostructures at metal surfaces", *Appl. Phys. A*, 76(5):645-652, 2003.
- [74] N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, and J. V. Barth, "Surface-Confined Supramolecular Coordination Chemistry", P. Broekmann, K.-H. Dötz, and C. A. Schalley, Eds., *Springer Berlin Heidelberg*, 2009, pp. 1-44.
- [75] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, and U. S. Schubert: "Controlled Arrangement of Supramolecular Metal Coordination Arrays on Surfaces", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38(17):2547-2550, 1999.
- [76] R. H. Crabtree: "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", *John Wiley & Sons*, 2009. ISBN:9780470257623.
- [77] A. Behr, "Organometallic Compounds and Homogeneous Catalysis", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2000.
- [78] F. P. Pruchnik and S. A. Duraj, "Introduction to Organometallic Chemistry", *Springer US*, 1990, pp. 1-21.
- [79] M. Di Giovannantonio, M. El Garah, J. Lipton-Duffin, V. Meunier, L. Cardenas, Y. Fagot Revurat, A. Cossaro, A. Verdini, D. F. Perepichka, F. Rosei, and G. Contini: "Insight into Organometallic Intermediate and Its Evolution to Covalent Bonding in Surface-Confined Ullmann Polymerization", *ACS Nano*, 7(9):8190-8198, 2013.
- [80] J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, and M. Lackinger: "On-surface Ullmann polymerization via intermediate organometallic networks on Ag(111)", *Chem. Commun.*, 50(57):7680-7682, 2014.
- [81] J. Eichhorn: "On-Surface Synthesis of Two-Dimensional Organic Nanostructures", *Technische Universität München*, 2015.
- [82] R. Otero, J. M. Gallego, A. L. V. de Parga, N. Martín, and R. Miranda: "Molecular Self-Assembly at Solid Surfaces", *Advanced Materials*, 23(44):5148-5176, 2011.
- [83] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, and S. De Feyter: "Two-dimensional supramolecular self-assembly: nanoporous networks on surfaces", *Chem. Soc. Rev.*, 38(2):402-421, 2009.
- [84] A. Gourdon: "On-surface covalent coupling in ultrahigh vacuum", *Angew. Chem.*, 47(37):6950-6953, 2008.
- [85] M. Lackinger and W. M. Heckl: "A STM perspective on covalent intermolecular coupling reactions on surfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44(46):464011-464025, 2011.
- [86] R. Lindner and A. Kühnle: "On-Surface Reactions", *ChemPhysChem*, 16(8):1582-1592, 2015.
- [87] F. Klappenberger, Y. Q. Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, M. Ruben, and J. V. Barth: "On-Surface Synthesis of Carbon-Based Scaffolds and Nanomaterials Using Terminal Alkynes", *Acc. Chem. Res.*, 48(7):2140-2150, 2015.

- [88] Q. T. Fan, J. M. Gottfried, and J. F. Zhu: "Surface-Catalyzed C-C Covalent Coupling Strategies toward the Synthesis of Low-Dimensional Carbon-Based Nanostructures", *Acc. Chem. Res.*, 48(8):2484-2494, 2015.
- [89] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi: "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks", *Science*, 310(5751):1166-1170, 2005.
- [90] J. Björk, F. Hanke, and S. Stafstrom: "Mechanisms of Halogen-Based Covalent Self-Assembly on Metal Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, 135(15):5768-5775, 2013.
- [91] T. Müller, G. W. Flynn, A. T. Mathauser, and A. V. Teplyakov: "Temperature-Programmed Desorption Studies of n-Alkane Derivatives on Graphite: Desorption Energetics and the Influence of Functional Groups on Adsorbate Self-Assembly", *Langmuir*, 19(7):2812-2821, 2003.
- [92] *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, Eschenstr. 5, D-82024 Taufkirchen
www.sigmaaldrich.com
- [93] E. Riedel: "Allgemeine und anorganische Chemie : ein Lehrbuch für Studenten mit Nebenfach Chemie", 3., durchges. Aufl., *de Gruyter*, 1985. ISBN:3110102692.
- [94] F. Atamny, O. Spillecke, and R. Schlögl: "On the STM imaging contrast of graphite: towards a "true" atomic resolution", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(17):4113-4118, 1999.
- [95] I. P. Batra, N. Garcia, H. Rohrer, H. Salemk, E. Stoll, and S. Ciraci: "A Study of Graphite Surface with Stm and Electronic-Structure Calculations", *Surf. Sci.*, 181(1-2):126-138, 1987.
- [96] D. Tomanek and S. G. Louie: "1st-Principles Calculation of Highly Asymmetric Structure in Scanning-Tunneling-Microscopy Images of Graphite", *Phys. Rev. B*, 37(14):8327-8336, 1988.
- [97] E. Cisternas, F. Stavale, M. Flores, C. A. Achete, and P. Vargas: "First-principles calculation and scanning tunneling microscopy study of highly oriented pyrolytic graphite (0001)", *Phys. Rev. B*, 79(20)2009.
- [98] H. S. Wong and C. Durkan: "Unraveling the rotational disorder of graphene layers in graphite", *Phys. Rev. B*, 81(4)2010.
- [99] F. Silly: "Moire pattern induced by the electronic coupling between 1-octanol self-assembled monolayers and graphite surface", *Nanotechnology*, 23(22)2012.
- [100] *MaTeck GmbH*, Im Langenbroich 20, D-52428 Juelich
www.mateck.com
- [101] C. Kittel: "Einführung in die Festkörperphysik", 14., überarb. und erw. Aufl., *Oldenbourg*, 2006. ISBN:3486577239.
- [102] F. Kohlrausch: "Praktische Physik : zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik, Band 2", 24. neubearb. und erw. Aufl., *Teubner*, 1996. ISBN:3519230011.
- [103] *Paul Scherer Institut*, 5232 Villigen PSI - CHE
www.psi.ch
- [104] R. Bahnen, W. Umrath, and K. L. V. GmbH: "Grundlagen der Vakuumtechnik", *Leybold Vakuum*, 2002.

- [105] K. Jousten, W. Jitschin, R. Lachenmann, A. Jünemann, U. Friedrichsen, E. Lippelt, B. Kossek, H. Grave, K. Galda, and K. H. Bernhardt: "Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis", *Vieweg+Teubner Verlag*, 2013. ISBN:9783322969712.
- [106] *Kurt J. Lesker Company*, 1925 Route 51, Jefferson Hills, PA 15025 - USA
www.lesker.com
- [107] *VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH*, In den Brückenäckern 3, D-07751 Großlöbichau
www.vacom.de
- [108] H. Budzikiewicz and M. Schäfer: "Massenspektrometrie: Eine Einführung", *Wiley*, 2013. ISBN:9783527665877.
- [109] M. Lackinger: "Untersuchung organischer Adsorbate auf kristallinen Substraten mit dem Raster-Tunnel-Mikroskop", *TU Chemnitz*, 2003.
- [110] *Advanced Research Systems Inc.*, 7476 Industrial Park Way, Macungie PA 18062 - USA
www.arscryo.com
- [111] *I.D.B. Dietmar Budzylek*, Hermann Cossmann Str.19, D-41472 Neuss
www.idbscb.com
- [112] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, and M. Teske: "Coarse Tip Distance Adjustment and Positioner for a Scanning Tunneling Microscope", *Rev. Sci. Instrum.*, 60(6):1200-1201, 1989.
- [113] *SIOS Meßtechnik GmbH*, Am Vogelherd 46, D-98693 Ilmenau
www.sios.de
- [114] *The Table Stable Ltd.*, Im Grindel 6, 8932 Mettmenstetten - CHE
www.tablestable.com
- [115] *Noliac*, Hejreskovvej 18B, 3490Kvistgaard-DK
www.noliac.com
- [116] *HKCM Engineering e.K.*, Ottostr. 20, D-24340 Eckernförde
www.hkcm.de
- [117] *Gutekunst+Co.KG Federnfabriken*, Carl-Zeiss-Straße 15, D-72555 Metzingen
www.federnshop.com/de/
- [118] *Ernst & Engbring GmbH*, Industriestraße 9, D-45739 Oer-Erkenschwick
www.eue-kabel.de
- [119] *FEMTO Messtechnik GmbH*, Klosterstraße 64, D-10179 Berlin
www.femto.de
- [120] *Agilent Technologies*, 5301 Stevens Creek Blvd, Santa Clara CA 95051 - USA
www.agilent.com
- [121] *Leybold GmbH*, Bonner Str. 498, D-50968 Köln
www.leyboldproducts.de
- [122] *Gamma Vacuum*, 2915 133rd Street West, Shakopee MN 55379 - USA
www.gammavacuum.com

- [123] *AMETEK GmbH*, Rudolf-Diesel-Strasse 16, D-40670 Meerbusch
www.ametekpi.com
- [124] *Polytec PT GmbH*, Ettlinger Str. 30, D-76307 Karlsbad
www.polytec-pt.com/de/
- [125] *Scientific Instruments*, 4400 W. Tiffany Drive, West Palm Beach Florida - USA
www.scientificinstruments.com
- [126] *VG Scienta Ltd.*, Maunsell Rd, St Leonards-on-Sea, East Sussex, TN38 9NN - UK
www.vgscienta.com
- [127] L. Bergmann, R. Kassing, C. Schaefer, and S. Blügel: "Lehrbuch der Experimentalphysik 6. Festkörper", *De Gruyter*, 2005. ISBN:9783110174854.
- [128] *Sensortherm GmbH*, Hauptstraße 123, D-65843 Sulzbach/Ts.
www.sensortherm.de
- [129] *SPECS Surface Nano Analysis GmbH*, Voltastrasse 5, D-13355 Berlin
www.specs.com
- [130] R. Gutzler, W. M. Heckl, and M. Lackinger: "Combination of a Knudsen effusion cell with a quartz crystal microbalance: in situ measurement of molecular evaporation rates with a fully functional deposition source", *Rev. Sci. Instrum.*, 81(1):015108, 2010.
- [131] J. M. MacLeod, O. Ivasenko, C. Fu, T. Taerum, F. Rosei, and D. F. Perepichka: "Supramolecular Ordering in Oligothiophene–Fullerene Monolayers", *J. Am. Chem. Soc.*, 131(46):16844-16850, 2009.
- [132] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, and K. Kern: "Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems", *Nat. Mater.*, 3(4):229-233, 2004.
- [133] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-I, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, and Y. Tobe: "Two-dimensional porous molecular networks of dehydrobenzo[12]annulene derivatives via alkyl chain interdigitation", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(51):16613-16625, 2006.
- [134] S. B. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, and S. De Feyter: "One building block, two different supramolecular surface-confined patterns: Concentration in control at the solid-liquid interface", *Angewandte Chemie International Edition*, 47(16):2964-2968, 2008.
- [135] S. Furukawa, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, and S. De Feyter: "Structural Transformation of a Two-Dimensional Molecular Network in Response to Selective Guest Inclusion", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(16):2831-2834, 2007.
- [136] M. Blunt, X. Lin, M. D. Gimenez-Lopez, M. Schroder, N. R. Champness, and P. H. Beton: "Directing two-dimensional molecular crystallization using guest templates", *Chem. Commun.*(20):2304-2306, 2008.
- [137] R. Gutzler, T. Sirtl, J. F. Dienstmaier, K. Mahata, W. M. Heckl, M. Schmittel, and M. Lackinger: "Reversible Phase Transitions in Self-Assembled Mono layers at the Liquid-Solid Interface: Temperature-Controlled Opening and Closing of Nanopores", *J. Am. Chem. Soc.*, 132(14):5084-5090, 2010.

- [138] J. Liu, X. Zhang, H. J. Yan, D. Wang, J. Y. Wang, J. Pei, and L. J. Wan: "Solvent-Controlled 2D Host-Guest (2,7,12-Trihexyloxytruxene/Coronene) Molecular Nanostructures at Organic Liquid/Solid Interface Investigated by Scanning Tunneling Microscopy", *Langmuir*, 26(11):8195-8200, 2010.
- [139] L. Kampschulte, M. Lackinger, A. K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittl, and W. M. Heckl: "Solvent induced polymorphism in supramolecular 1,3,5-benzenetribenzoic acid monolayers", *J. Phys. Chem.*, 110(22):10829-10836, 2006.
- [140] C. Meier, K. Landfester, D. Künzel, T. Markert, A. Groß, and U. Ziener: "Hierarchically Self-Assembled Host-Guest Network at the Solid-Liquid Interface for Single-Molecule Manipulation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(20):3821-3825, 2008.
- [141] L. Kampschulte, T. L. Werblowsky, R. S. K. Kishore, M. Schmittl, W. M. Heckl, and M. Lackinger: "Thermodynamical equilibrium of binary supramolecular networks at the liquid-solid interface", *J. Am. Chem. Soc.*, 130(26):8502-8507, 2008.
- [142] H. Liang, Y. He, Y. C. Ye, X. G. Xu, F. Cheng, W. Sun, X. Shao, Y. F. Wang, J. L. Li, and K. Wu: "Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling", *Coordin. Chem. Rev.*, 253(23-24):2959-2979, 2009.
- [143] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, and W. M. Heckl: "Incorporation and Manipulation of Coronene in an Organic Template Structure", *Langmuir*, 20(21):9403-9407, 2004.
- [144] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, and P. H. Beton: "Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies", *Nature Chemistry*, 424(6952):1029-1031, 2003.
- [145] S. R. Forrest: "Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques", *Chem. Rev.*, 97(6):1793-1896, 1997.
- [146] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. D. Gimenez-Lopez, N. Taleb, X. L. Lin, M. Schroder, N. R. Champness, and P. H. Beton: "Guest-induced growth of a surface-based supramolecular bilayer", *Nat. Chem.*, 3(1):74-78, 2011.
- [147] N. R. Champness, A. G. Slater, and P. H. Beton: "Two-dimensional supramolecular chemistry on surfaces", *Chem. Sci.*, 2(8):1440-1448, 2011.
- [148] G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, and A. J. Attias: "Single-molecule dynamics in a self-assembled 2D molecular sieve", *Nano Lett.*, 6(7):1360-1363, 2006.
- [149] D. Wasserfallen, I. Fischbach, N. Chebotareva, M. Kastler, W. Pisula, F. Jackel, M. D. Watson, I. Schnell, J. P. Rabe, H. W. Spiess, and K. Mullen: "Influence of hydrogen bonds on the supramolecular order of hexa-peri-hexabenzocoronenes", *Adv. Funct. Mater.*, 15(10):1585-1594, 2005.
- [150] K. Müllen and J. P. Rabe: "Nanographenes as active components of single-molecule electronics and how a scanning tunneling microscope puts them to work", *Acc. Chem. Res.*, 41(4):511-520, 2008.
- [151] D. F. Perepichka, J. M. MacLeod, O. Ivasenko, and F. Rosei: "Stabilization of exotic minority phases in a multicomponent self-assembled molecular network", *Nanotechnology*, 18(42)2007.

- [152] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, and S. De Feyter: "Two-Dimensional Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface", *Angewandte Chemie International Edition*, 48(40):7353-7357, 2009.
- [153] S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisoejoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, and S. D. Feyter: "Programmable Hierarchical Three-Component 2D Assembly at a Liquid-Solid Interface: Recognition, Selection, and Transformation", *Nano Lett.*, 8(8):2541-2546, 2008.
- [154] X. Zhang, T. Chen, H.-J. Yan, D. Wang, Q.-H. Fan, L.-J. Wan, K. Ghosh, H.-B. Yang, and P. J. Stang: "Engineering of Linear Molecular Nanostructures by a Hydrogen-Bond-Mediated Modular and Flexible Host-Guest Assembly", *ACS Nano*, 4(10):5685-5692, 2010.
- [155] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, and W. M. Heckl: "Room-temperature scanning tunneling microscopy manipulation of single C-60 molecules at the liquid-solid interface: Playing nanosoccer", *J. Phys. Chem. B*, 108(31):11556-11560, 2004.
- [156] G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, and A. J. Attias: "Selectivity of single-molecule dynamics in 2D molecular sieves", *Advanced Materials*, 18(22):2954-2957, 2006.
- [157] *Optigraph GmbH*, Rudower Chaussee 29, D-12489 Berlin
www.optigraph.eu
- [158] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler, and I. Csoregh: "New Trigonal Lattice Hosts - Stoichiometric Crystal Inclusions of Laterally Trisubstituted Benzenes - X-Ray Crystal-Structure of 1,3,5-Tris-(4-Carboxyphenyl)Benzene.Dimethylformamide", *J. Chem. Soc., Perk. T 2*(7):1251-1257, 1988.
- [159] J. W. Ponder and F. M. Richards: "An Efficient Newton-Like Method for Molecular Mechanics Energy Minimization of Large Molecules", *Journal of Computational Chemistry*, 8(7):1016-1024, 1987.
- [160] J. H. Lii and N. L. Allinger: "Directional hydrogen bonding in the MM3 force field: II", *Journal of Computational Chemistry*, 19(9):1001-1016, 1998.
- [161] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii: "Molecular Mechanics - the Mm3 Force-Field for Hydrocarbons.1", *J. Am. Chem. Soc.*, 111(23):8551-8566, 1989.
- [162] N. Martsinovich and A. Troisi: "Modeling the Self-Assembly of Benzenedicarboxylic Acids Using Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations", *J. Phys. Chem. C*, 114(10):4376-4388, 2010.
- [163] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, and G. Gilli: "Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding. 4. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H--O system by crystal structure correlation methods", *J. Am. Chem. Soc.*, 116(3):909-915, 1994.
- [164] J. F. Beck and Y. Mo: "How resonance assists hydrogen bonding interactions: An energy decomposition analysis", *Journal of Computational Chemistry*, 28(1):455-466, 2007.
- [165] S. Lei, K. Tahara, X. Feng, S. Furukawa, F. C. De Schryver, K. Müllen, Y. Tobe, and S. De Feyter: "Molecular Clusters in Two-Dimensional Surface-Confined Nanoporous Molecular Networks: Structure, Rigidity, and Dynamics", *J. Am. Chem. Soc.*, 130(22):7119-7129, 2008.

- [166] J. F. Dienstmaier, K. Mahata, H. Walch, W. M. Heckl, M. Schmittl, and M. Lackinger: "On the Scalability of Supramolecular Networks - High Packing Density vs Optimized Hydrogen Bonds in Tricarboxylic Acid Monolayers", *Langmuir*, 26(13):10708-10716, 2010.
- [167] M. Lackinger, S. Griessl, W. A. Heckl, M. Hietschold, and G. W. Flynn: "Self-assembly of trimesic acid at the liquid-solid interface - a study of solvent-induced polymorphism", *Langmuir*, 21(11):4984-4988, 2005.
- [168] K. Tahara, S. Okuhata, J. Adisoejoso, S. B. Lei, T. Fujita, S. De Feyter, and Y. Tobe: "2D Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes: Structural Variations under Concentration Control", *J. Am. Chem. Soc.*, 131(48):17583-17590, 2009.
- [169] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Müllen, and R. Fasel: "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons", *Nature*, 466(7305):470-473, 2010.
- [170] J. A. Lipton-Duffin, J. A. Miwa, M. Kondratenko, F. Cicoira, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. F. Perepichka, and F. Rosei: "Step-by-step growth of epitaxially aligned polythiophene by surface-confined reaction", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107(25):11200-11204, 2010.
- [171] D. F. Perepichka and F. Rosei: "CHEMISTRY Extending Polymer Conjugation into the Second Dimension", *Science*, 323(5911):216-217, 2009.
- [172] R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Klotz, W. M. Heckl, and M. Lackinger: "Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks: 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(110)", *Chem. Commun.*:4456-4458, 2009.
- [173] C. Morchutt, J. Björk, S. Krotzky, R. Gutzler, and K. Kern: "Covalent coupling via dehalogenation on Ni(111) supported boron nitride and graphene", *Chem. Commun.*, 51(12):2440-2443, 2015.
- [174] M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon, and A. Kühnle: "On-Surface Covalent Linking of Organic Building Blocks on a Bulk Insulator", *ACS Nano*, 5(10):8420-8425, 2011.
- [175] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla: "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *J. Mater Chem.*, 21(10):3324-3334, 2011.
- [176] M. B. Wieland, A. G. Slater, B. Mangham, N. R. Champness, and P. H. Beton: "Fullerenes as adhesive layers for mechanical peeling of metallic, molecular and polymer thin films", *Beilstein J. Nanotech.*, 5:394-401, 2014.
- [177] G. Eder, E. F. Smith, I. Cebula, W. M. Heckl, P. H. Beton, and M. Lackinger: "Solution Preparation of Two-Dimensional Covalently Linked Networks by Polymerization of 1,3,5-Tri(4-iodophenyl)benzene on Au(111)", *ACS Nano*, 7(4):3014-3021, 2013.
- [178] A. Rastgoo-Lahrood, J. Björk, W. M. Heckl, and M. Lackinger: "1,3-Diiodobenzene on Cu(111) - an exceptional case of on-surface Ullmann coupling", *Chem. Commun.*, 51(68):13301-13304, 2015.
- [179] N. A. Frei and C. T. Campbell: "Quantitative investigation of the decomposition of cyclooctene on Pt(111) using BPTDS", *J. Phys. Chem.*, 100(20):8402-8407, 1996.
- [180] J. Bushell, A. F. Carley, M. Coughlin, P. R. Davies, D. Edwards, D. J. Morgan, and M. Parsons: "The reactive chemisorption of alkyl iodides at Cu(110) and Ag(111) surfaces: A combined STM and XPS study", *J. Phys. Chem. B*, 109(19):9556-9566, 2005.

- [181] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, and C. Joachim: "Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals", *Phys. Rev. Lett.*, 94(2): 026803 2005.
- [182] G. Hähner: "Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids", *Chem. Soc. Rev.*, 35(12):1244-1255, 2006.
- [183] D. Käfer and G. Witte: "Evolution of pentacene films on Ag(111): Growth beyond the first monolayer", *Chem. Phys. Lett.*, 442(4-6):376-383, 2007.
- [184] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach: "Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states", *Surf. Sci.*, 600(6):1240-1251, 2006.
- [185] P. Ruffieux, J. M. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, E. Molinari, X. L. Feng, K. Müllen, C. A. Pignedoli, and R. Fasel: "Electronic Structure of Atomically Precise Graphene Nanoribbons", *ACS Nano*, 6(8):6930-6935, 2012.
- [186] O. Ochs, W. M. Heckl, and M. Lackinger: "Immersion-scanning-tunneling-microscope for long-term variable-temperature experiments at liquid-solid interfaces", *Rev. Sci. Instrum.*, 89(5):053707, 2018.
- [187] Cryomech Inc., 113 Falso Drive, Syracuse NY 13211 - USA
www.cryomech.com
- [188] RHK Technology, 1050 E. Maple Road, Troy MI 48083 - USA
www.rhk-tech.com
- [189] J. D. Hackley, D. A. Kislitsyn, D. K. Beaman, S. Ulrich, and G. V. Nazin: "High-stability cryogenic scanning tunneling microscope based on a closed-cycle cryostat", *Rev. Sci. Instrum.*, 85(10):103704, 2014.
- [190] J. Eichhorn, D. Nieckarz, O. Ochs, D. Samanta, M. Schmittel, P. J. Szabelski, and M. Lackinger: "On-Surface Ullmann Coupling: The Influence of Kinetic Reaction Parameters on the Morphology and Quality of Covalent Networks", *ACS Nano*, 8(8):7880-7889, 2014.
- [191] G. Kresse and J. Furthmüller: "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev.*, 54(16):11169-11186, 1996.
- [192] P. E. Blöchl: "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, 50(24):17953-17979, 1994.
- [193] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist: "Van der Waals Density Functional for General Geometries", *Phys. Rev. Lett.*, 92(24):246401, 2004.
- [194] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth: "Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond", *Phys. Rev. B*, 76(12):125112, 2007.
- [195] I. Hamada: "van der Waals density functional made accurate", *Phys. Rev. B*, 89(12):121103, 2014.
- [196] J. Björk and S. Stafström: "Adsorption of Large Hydrocarbons on Coinage Metals: A van der Waals Density Functional Study", *ChemPhysChem*, 15(13):2851-2858, 2014.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich während meiner Dissertation begleitet, unterstützt und gefördert haben. Ich danke meinem Betreuer, Prof. Dr. Markus Lackinger, für das Vertrauen, die Unterstützung und das Begleiten durch herausfordernde Phasen. Besonders danke ich auch Prof. Dr. Wolfgang M. Heckl, der die Rahmenbedingungen für dieses Projekt geschaffen hat. Ein großes Dankeschön gilt dem gesamten Team der *attocube systems AG*, allem voran Dirk Haft und Khaled Karrai, für die kompetente Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und das Bereitstellen von Arbeitsmitteln und Messeinrichtungen. Für das Zurverfügungstellen diverser Testbauteile und die fachkompetente Beratung danke ich Herrn Möller von *PI Ceramic*, Herrn Kleibühning von *Ernst & Engbring*, Herrn Franke von *VACOM®* und allen hier nichtgenannten Personen und Firmen, die mich in beratender Funktion unterstützt haben. Ein besonders großes Dankeschön richtet sich an die feinmechanischen Werkstätten der LMU München, insbesondere an Günter Hesberg und Ljubi Diklic, für die hochpräzise Fertigung der Mikroskopbauteile und die stets uneingeschränkte Hilfsbereitschaft. Auch danke ich allen Kollegen, die mir sowohl akademisch als auch zwischenmenschlich ein angenehmes Arbeitsumfeld offerierten. Besonders hervorheben möchte ich dabei Olli Ochs, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich danke meiner Freundin, meinen Freunden und all den Menschen, die mich unterstützten und an mich glaubten. Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern, die mir stets uneingeschränkt die Freiheit gewährten, meinen wissenschaftlichen Interessen nachzugehen und mir dabei ihre volle Unterstützung gaben.

Danke.

Curriculum Vitae

Der Lebenslauf ist in der elektronischen Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.